

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

Veröffentlichungsnummer: **0 517 707 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **20.07.94**

(51) Int. Cl.5: **B05D 7/16, C09D 175/04**

(21) Anmeldenummer: **91902387.9**

(22) Anmeldetag: **21.01.91**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP91/00110

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 91/12899 (05.09.91 91/21)

(54) **VERFAHREN ZUR LACKIERUNG VON FAHRZEUGKAROSSERIEN UND WÄSSRIGE LACKE.**

(30) Priorität: **26.02.90 DE 4005961**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.12.92 Patentblatt 92/51

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
20.07.94 Patentblatt 94/29

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 089 497 EP-A- 0 278 394
EP-A- 0 299 148 EP-A- 0 330 139
EP-A- 0 339 433 WO-A-90/01041
DE-A- 3 828 157

(73) Patentinhaber: **BASF Lacke + Farben AG**
Glasuritstrasse 1
D-48165 Münster-Hiltrup(DE)

(72) Erfinder: **WEGNER, Egon, Dr.**
Eickenbecker Strasse 53
D-4406 Drensteinfurt 3(DE)
Erfinder: **POTH, Ulrich**
Albachtener Strasse 97 d
D-4400 Münster(DE)
Erfinder: **GROSS, Lutz-Werner, Dr.**
Josef Paris Strasse 6
D-4358 Haltern(DE)
Erfinder: **WEIDEMEIER, Klaus**
Liebigweg 9a
D-4400 Münster(DE)

(74) Vertreter: **Münch, Volker, Dr.**
BASF Lacke + Farben AG
Patente/Lizenzen/Dokumentation
Postfach 61 23
D-48136 Münster (DE)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 517 707 B1

No title available.

Patent Number: ☐ DE4005961

Publication date: 1991-08-29

Inventor(s): WEGNER EGON DR (DE); POTH ULRICH (DE); GROSS LUTZ-WERNER DR (DE); WEIDEMEIER KLAUS (DE)

Applicant(s):: BASF LACKE & FARBEN (DE)

Requested Patent: ☐ EP0517707 (WO9112899), B1

Application Number: DE19904005961 19900226

Priority Number(s): DE19904005961 19900226

IPC Classification: B05D1/38 ; B05D7/16 ; B05D7/26 ; C09D167/00 ; C09D175/04

EC Classification: B05D7/00N3C6, B05D7/00N3C7, C09D175/04

Equivalents: BR9106084, ES2061232T, JP2646441B2, JP5503113T, ☐ WO9112899

Abstract

The invention relates to a process for lacquering vehicle bodies, in which an aqueous lacquer is used as a stone-resistant intermediate coat and/or filler. The aqueous lacquer contains a binder consisting of a combination of a water-dilutable polyurethane resin, a water-dilutable polyester resin and an aminoplastic resin.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Lackierung von Fahrzeug-, insbesondere Automobilkarosserien, bei dem

- 5 (1) ein Elektrotauchlack appliziert und eingebrannt wird
- (2) gegebenenfalls ein Steinschlagzwischengrund appliziert und separat oder zusammen mit der in Stufe
- (3) aufgetragenen Füllerschicht eingebrannt wird
- (3) ein Füller appliziert und eingebrannt wird und
- (4) eine ein- oder mehrschichtige Decklackierung appliziert und eingebrannt wird,
- 10 wobei als Steinschlagzwischengrund und/oder Füller ein wäßriger Einbrennlack eingesetzt wird, der als Bindemittel eine Kombination aus
 - (A) einem wasserverdünnbaren Polyurethanharz
 - (B) einem wasserverdünnbaren Polyesterharz und
 - (C) einem Aminoplastharz enthält, wobei die Komponente (A) eine Säurezahl von 10 bis 60 und ein
 - 15 zahlenmittleres Molekulargewicht von 4000 bis 25.000 aufweist und herstellbar ist, indem
 - (a) ein Polyester- und/oder Polyetherpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000 oder ein Gemisch aus solchen Polyester- und/oder Polyetherpolyolen
 - (b) ein Polyisocyanat, oder ein Gemisch aus Polyisocyanaten
 - (c) eine Verbindung, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine
 - 20 zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül aufweist, oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen und gegebenenfalls
 - (d) eine Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthaltende organische Verbindung mit einem Molekulargewicht von 40 bis 400 oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen
- miteinander umgesetzt werden und das entstandene Reaktionsprodukt wenigstens teilweise neutralisiert
- 25 wird.

Die Erfindung betrifft auch einen wäßrigen Lack.

Das oben beschriebene Lackverfahren ist dem Fachmann gut bekannt. Die Füllerschicht hat insbesondere die Aufgabe, Unebenheiten auszufüllen und abzudecken, um den Untergrund für den nachfolgenden Decklack zu egalisieren. Je besser diese Ausfüllung und Abdeckung von Unebenheiten des Untergrundes ist, desto besser ist die optische Qualität der Gesamtlackierung. Neben der optischen Qualität sind

30 auch wichtige mechanisch-technologische Eigenschaften der Gesamtlackierung, wie z.B. Korrosionsschutz und vor allem die Resistenz gegen Steinschlag und andere mechanische Angriffe ganz entscheidend von der Qualität der Füllerschicht und - falls vorhanden - Steinschlagzwischengrundschicht abhängig.

Bislang werden ganz überwiegend Einbrennlacke auf Basis organischer Lösemittel zur Herstellung der Füller- und Steinschlagzwischengrundschichten eingesetzt.

35

Die Lackindustrie ist aus ökonomischen und ökologischen Gründen bestrebt, Lacke auf Basis organischer Lösemittel durch wäßrige Lacke zu ersetzen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, wäßrige Lacke bereitzustellen, die geeignet sind, in dem oben beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Füller- bzw. Steinschlagzwischengrundschichten verwendet zu werden.

40

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Bereitstellung von wäßrigen Lacken, die als Bindemittel eine Kombination aus

- (A) einem wasserverdünnbaren Polyurethanharz
 - (B) einem wasserverdünnbaren Polyesterharz und
 - 45 (C) einem Aminoplastharz
- enthalten, wobei die Komponente (A) eine Säurezahl von 10 bis 60 und ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 4000 bis 25.000 aufweist und herstellbar ist, indem
- (a) ein Polyester- und/oder Polyetherpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000 oder ein Gemisch aus solchen Polyester- und/oder Polyetherpolyolen
 - 50 (b) ein Polyisocyanat, oder ein Gemisch aus Polyisocyanaten
 - (c) eine Verbindung, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül aufweist, oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen und gegebenenfalls
 - (d) eine Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthaltende organische Verbindung mit einem Molekulargewicht von 40 bis 400 oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen
 - 55
- miteinander umgesetzt werden und das entstandene Reaktionsprodukt wenigstens teilweise neutralisiert wird, und die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Komponente (A) in einer Menge von 40 bis 70 Gew.-%, die Komponente (B) in einer Menge von 15 bis 40 Gew.-% und die Komponente (C) in einer Menge von 8

bis 35 Gew.-% eingesetzt werden, wobei die Gewichtsprozentangaben auf (A) + (B) + (C) = 100 Gew.-% bezogen sind und die Komponente (B) ein wasserverdünnbares Polymerharz ist, das eine Säurezahl von 20 bis 100, vorzugsweise 25 bis 45, eine Hydroxylzahl von 40 bis 150, vorzugsweise 50 bis 80 aufweist und herstellbar ist, indem

- 5 (i) eine organische Verbindung mit mindestens drei funktionellen Gruppen, wobei mindestens eine der funktionellen Gruppen eine Carboxylgruppe sein muß und die übrigen funktionellen Gruppen Hydroxyl- und/oder Amino- und/oder Carboxyl- und/oder Säureanhydridgruppen sein können, wobei für eine Säureanhydridgruppe zwei funktionelle Gruppen gezählt werden, oder Gemische aus solchen organischen Verbindungen
- 10 (ii) eine cyclische Dicarbonsäure oder ein Gemisch aus cyclischen Dicarbonsäuren
(iii) gegebenenfalls eine aliphatische Dicarbonsäure, oder ein Gemisch aus aliphatischen Dicarbonsäuren
(iv) ein Polyol, bei dem mindestens ein α -C-Atom ein sekundäres oder tertiäres C-Atom oder ein Glied in einem kohlenstoffhaltigen Ringsystem ist, oder ein Gemisch aus solchen Polyolen und
(v) gegebenenfalls ein von (iv) verschiedenes Polyol, oder ein Gemisch aus solchen Polyolen
- 15 miteinander umgesetzt werden, wobei die Carbonsäurekomponente ((i) + (ii) + (iii)) und die Polyolkomponente ((iv) + (v)) in einem molaren Verhältnis von 3 : 4 bis 7 : 8 eingesetzt werden, das molare Verhältnis zwischen ((i) + (ii) und (iii)) 50 : 50 bis 100 : 0, vorzugsweise 75 : 25 beträgt und das molare Verhältnis zwischen (iv) und (v) 40 : 60 bis 100 : 0, vorzugsweise 60 : 40 bis 100 : 0 beträgt und das entstandene Reaktionsprodukt wenigstens teilweise neutralisiert wird.
- 20 Die mit den erfindungsgemäßen Lacken hergestellten Füller- bzw. Steinschlagzwischengrundsichten zeichnen sich durch eine sehr gute Steinschlagbeständigkeit (insbesondere bei tiefen Temperaturen), hohe Elastizität, gute Haftung nach Schwitzwasserbelastung und gute Schleiffähigkeit aus. Die erfindungsgemäßen Lacke eignen sich außerdem überraschenderweise sehr gut zur Herstellung von Grundierungen auf Aluminium.
- 25 Die Komponente (A) kann aus (a), (b), (c) und gegebenenfalls (d) nach den dem Fachmann gut bekannten Methoden der Polyurethanchemie hergestellt werden (vgl. z.B. US-PS-4,719,132, DE-OS-36 28 124, EP-A-89 497, EP-A-256 540 und WO 87/03829). Als Komponente (a) können gesättigte und ungesättigte Polyester- und/oder Polyetherpolyole, insbesondere Polyester- und/oder Polyetherdiole mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000 eingesetzt werden. Geeignete Polyetherdiole sind z.B.
- 30 Polyetherdiole der allgemeinen Formel $H-(O-(CHR^1)_n)_m-OH$, wobei R^1 = Wasserstoff oder ein niedriger, gegebenenfalls substituierter Alkylrest ist, n = 2 bis 6, bevorzugt 3 bis 4 und m = 2 bis 100, bevorzugt 5 bis 50 ist. Als Beispiele werden lineare oder verzweigte Polyetherdiole, wie Poly(oxyethylen)glykole, Poly(oxypropylen)glykole und Poly(oxybutylen)glykole genannt. Die ausgewählten Polyetherdiole sollen keine übermäßigen Mengen an Ethergruppen einbringen, weil sonst die gebildeten Polymere in Wasser anquellen. Die bevorzugten Polyetherdiole sind Poly(oxypropylen)glykole im Molmassenbereich M_n von 400 bis
- 35 3000. Polyesterdiole werden durch Veresterung von organischen Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit organischen Diolen hergestellt oder leiten sich von einer Hydroxycarbonsäure oder einem Lacton ab. Um verzweigte Polyesterpolyole herzustellen, können in geringem Umfang Polyole oder Polycarbonsäure mit einer höheren Wertigkeit eingesetzt werden. Die Dicarbonsäuren und Diole können lineare oder verzweigte
- 40 aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Dicarbonsäuren oder Diole sein. Die zur Herstellung der Polyester verwendeten Diole bestehen beispielsweise aus Alkylenglykolen, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol und anderen Diolen, wie Dimethylolcyclohexan. Es können jedoch auch kleine Mengen an Polyolen, wie Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, zugesetzt werden. Die Säurekomponente des Polyesters besteht in erster Linie aus niedermolekularen
- 45 Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit 2 bis 30, bevorzugt 4 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül. Geeignete Säuren sind beispielsweise o-Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Glutarsäure, Hexachlorheptandicarbonsäure, Tetrachlorphthalsäure und/oder dimerisierte Fettsäuren. Anstelle dieser Säuren können auch ihre Anhydride, soweit diese existieren, verwendet werden. Bei
- 50 der Bildung von Polyesterpolyolen können auch kleinere Mengen an Carbonsäuren mit 3 oder mehr Carboxylgruppen, beispielsweise Trimellithsäureanhydrid oder das Addukt von Maleinsäureanhydrid an ungesättigte Fettsäuren anwesend sein.

Es können auch Polyesterdiole eingesetzt werden, die durch Umsetzung eines Lactons mit einem Diol erhalten werden. Sie zeichnen sich durch die Gegenwart von endständigen Hydroxylgruppen und wiederkehrenden Polyesteranteilen der Formel $(-CO-(CHR^2)_n-CH_2-O)$ aus. Hierbei ist n bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent R^2 Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest.

Kein Substituent enthält mehr als 12 Kohlenstoffatome. Die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome im Substituenten übersteigt 12 pro Lactonring nicht. Beispiele hierfür sind Hydroxycapronsäure, Hydroxybutter-

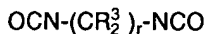
säure, Hydroxydecansäure und/oder Hydroxystearinsäure.

Für die Herstellung der Polyesterdiöle wird das unsubstituierte ϵ -Caprolacton, bei dem n den Wert 4 hat und alle R-Substituenten Wasserstoff sind, bevorzugt. Die Umsetzung mit Caprolacton wird durch niedermolekulare Polyole, wie Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, Dimethylolcyclohexan gestartet. Es können jedoch auch andere Reaktionskomponenten, wie Ethylendiamin, Alkyldialkanolamine oder auch Harnstoff mit Caprolacton umgesetzt werden.

Als höhermolekulare Diöle eignen sich auch Poly lactamdiöle, die durch Reaktion von beispielsweise ϵ -Caprolactam mit niedermolekularen Diolen hergestellt werden.

Als Komponente (b) können aliphatische und/oder cycloaliphatische und/oder aromatische Polyisocyanate eingesetzt werden. Als Beispiele für aromatische Polyisocyanate werden Phenylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Biphenylendiisocyanat, Naphtylendiisocyanat und Diphenylmethandiisocyanat genannt.

Aufgrund ihrer guten Beständigkeit gegenüber ultraviolettem Licht ergeben (cyclo)aliphatische Polyisocyanate Produkte mit geringer Vergilbungsneigung. Beispiele hierfür sind Isophorondiisocyanat, Cyclopentylendiisocyanat, sowie Hydrierungsprodukte der aromatischen Diisocyanate wie Cyclohexylendiisocyanat, Methylcyclohexylendiisocyanat und Dicyclohexylmethandiisocyanat. Aliphatische Diisocyanate sind Verbindungen der Formel



worin r eine ganze Zahl von 2 bis 20, insbesondere 6 bis 8 ist und R^3 , das gleich oder verschieden sein kann, Wasserstoff oder einen niedrigen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise 1 oder 2 C-Atomen darstellt. Beispiele hierfür sind Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Propylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, Dimethylethylendiisocyanat, Methyltrimethylendiisocyanat und Trimethylhexandiisocyanat. Besonders bevorzugt werden als Diisocyanate Isophorondiisocyanat und Dicyclohexylmethandiisocyanat.

Die Komponente (b) muß hinsichtlich der Funktionalität der Polyisocyanate so zusammengesetzt sein, daß kein vernetztes Polyurethanharz erhalten wird. Die Komponente (b) kann neben Diisocyanaten auch einen Anteil an Polyisocyanaten mit Funktionalitäten über zwei - wie z.B. Triisocyanate - enthalten.

Als Triisocyanate haben sich Produkte bewährt, die durch Trimerisation oder Oligomerisation von Diisocyanaten oder durch Reaktion von Diisocyanaten mit polyfunktionellen OH- oder NH-Gruppen enthaltenden Verbindungen entstehen. Hierzu gehören beispielsweise das Biuret von Hexamethylendiisocyanat und Wasser, das Isocyanurat des Hexamethylendiisocyanats oder das Addukt von Isophorondiisocyanat an Trimethylolpropan. Die mittlere Funktionalität kann gegebenenfalls durch Zusatz von Monoisocyanaten gesenkt werden. Beispiele für solche kettenabbrechenden Monoisocyanate sind Phenylisocyanat, Cyclohexylisocyanat und Stearylisocyanat.

Um die Wasserverdünnbarkeit der eingesetzten Polyurethanharze zu gewährleisten, müssen zur Anionenbildung befähigten Gruppen in die Polyurethanmoleküle eingebaut werden. Die zur Anionenbildung befähigten Gruppen sorgen nach ihrer Neutralisation dafür, daß das Polyurethanharz in Wasser stabil dispergiert werden kann. Das Polyurethanharz (A) soll eine Säurezahl von 10 bis 60, vorzugsweise 20 bis 35 aufweisen. Aus der Säurezahl kann die in die Polyurethanmoleküle einzuführende Menge an zur Anionenbildung befähigten Gruppen berechnet werden.

Die Einführung von zur Anionenbildung befähigten Gruppen in die Polyurethanmoleküle erfolgt über den Einbau von Verbindungen (c) in die Polyurethanmoleküle, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül enthalten.

Als Komponente (c) werden vorzugsweise Verbindungen eingesetzt, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen im Molekül enthalten. Geeignete gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen sowie primäre und/oder sekundäre Aminogruppen. Geeignete zur Anionenbildung befähigte Gruppen sind Carboxyl-, Sulfonsäure- und/oder Phosphonsäuregruppen, wobei Carboxylgruppen bevorzugt sind. Als Komponenten (c) können beispielsweise Alkansäuren mit zwei Substituenten an α -ständigen Kohlenstoffatomen eingesetzt werden. Der Substituent kann eine Hydroxylgruppe, eine Alkylgruppe oder bevorzugt eine Alkylolgruppe sein. Diese Alkansäuren haben mindestens eine, im allgemeinen 1 bis 3 Carboxylgruppen im Molekül. Sie haben zwei bis etwa 25, vorzugsweise 3 bis 10 Kohlenstoffatome. Beispiele für die Komponente (c) sind Dihydroxypropionsäure, Dihydroxybernsteinsäure und Dihydroxybenzoesäure. Eine besonders bevorzugte Gruppe von Alkansäuren sind die α,α -Dimethylolalkansäuren der allgemeinen Formel $\text{R}^4\text{-C}(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{COOH}$, wobei R^4 für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen steht.

Beispiele für solche Verbindungen sind 2,2-Dimethylolessigsäure, 2,2-Dimethylolpropionsäure, 2,2-Dimethylolbuttersäure, 2,2-Dimethylolpentansäure. Die bevorzugte Hydroxylalkansäure ist 2,2-Dimethylolpropionsäure. Aminogruppenhaltige Verbindungen sind beispielsweise α,δ -Diaminovaleriansäure, 3,4-Diaminobenzoessäure, 2,4-Diaminotoluolsulfonsäure und 2,4-Diamino-diphenylethersulfonsäure.

5 Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyurethanharze (A) können gegebenenfalls unter Mitverwendung von Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthaltenden organischen Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 40 bis 400, oder einem Gemisch aus solchen Verbindungen hergestellt werden (Komponente (d)). Der Einsatz der Komponente (d) führt zur Molekulargewichtserhöhung der Polyurethanharze. Als Komponente (d) können beispielsweise Polyole mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen je Molekül, wie Ethylenglykol, 10 Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,2-Butylenglykol, 1,6-Hexandiol, Trimethylolpropan, Ricinusöl oder hydriertes Ricinusöl, Di-trimethylolpropanether, Pentaerythrit, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Bisphenol A, Bisphenol F, Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, hydroxyethyliertes oder hydroxypropyliertes Bisphenol A, hydriertes Bisphenol A und deren Mischungen eingesetzt werden.

15 Die Polyole werden im allgemeinen in Mengen von bis zu 30 Gewichtsprozent, vorzugsweise 2 bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf die eingesetzte Menge an Komponenten (a) und (d) eingesetzt. Als Komponente (d) können auch Di- und/oder Polyamine mit primären und/oder sekundären Aminogruppen eingesetzt werden. Polyamine sind im wesentlichen Alkylen-Polyamine mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise etwa 2 bis 15 Kohlenstoffatomen. Sie können Substituenten tragen, die keine mit Isocyanat-Gruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome haben. Beispiele sind Polyamine mit linearer oder verzweigter aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Struktur und wenigstens zwei primären Aminogruppen. Als 20 Diamine sind zu nennen Hydrazin, Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Butylendiamin, Piperazin, 1,4-Cyclohexyldimethylamin, Hexamethyldiamin-1,6, Trimethylhexamethyldiamin, Menthandiamin, Isophorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan und Aminoethylethanolamin. Bevorzugte Diamine sind Hydrazin, Alkyl- oder Cycloalkyldiamine, wie Propylendiamin und 1-Amino-3-aminomethyl-2,5,5-trimethylcyclohexan. Es können auch Polyamine als Komponente (d) eingesetzt werden, die mehr als zwei Aminogruppen im Molekül enthalten. In diesen Fällen ist jedoch z.B. durch Mitverwendung von Monoaminen darauf zu achten, daß keine vernetzten Polyurethanharze erhalten werden. Solche brauchbaren Polyamine sind Diethylentriamin, Triethylentetramin, Dipropylentriamin und Dibutylentriamin. Als Beispiel für ein Monoamin wird Ethyl- 30 hexylamin genannt.

Die Herstellung der Komponente (A) gehört zum Stand der Technik und wird z.B. in der US-PS-4,719,132, DE-OS-3628124, EP-A-89497, EP-A-256540 und WO 87/03829 ausführlich beschrieben.

Die Komponente (B) ist ein wasserverdünnbares Polyesterharz mit einer Säurezahl von 20 bis 100, vorzugsweise 25 bis 45 und einer Hydroxylzahl von 40 bis 150, vorzugsweise 50 bis 80 und ist herstellbar, 35 indem

(i) eine organische Verbindung mit mindestens drei funktionellen Gruppen, wobei mindestens eine der funktionellen Gruppen eine Carboxylgruppe sein muß und die übrigen funktionellen Gruppen Hydroxyl- und/oder Amino- und/oder Carboxyl- und/oder Säureanhydridgruppen sein können, wobei für eine 40 Säureanhydridgruppe zwei funktionelle Gruppen gezählt werden oder Gemische aus solchen organischen Verbindungen

(ii) eine cyclische Dicarbonsäure oder ein Gemisch aus cyclischen Dicarbonsäuren

(iii) gegebenenfalls eine aliphatische Dicarbonsäure oder ein Gemisch aus aliphatischen Dicarbonsäuren

(iv) ein Polyol, bei dem mindestens ein α -C-Atom ein sekundäres oder tertiäres C-Atom oder ein Glied in einem kohlenstoffhaltigen Ringsystem ist oder ein Gemisch aus solchen Polyolen und

45 (v) gegebenenfalls ein von (iv) verschiedenes Polyol, oder ein Gemisch aus solchen Polyolen, miteinander umgesetzt werden, wobei die Carbonsäurekomponente ((i) + (ii) + (iii)) und die Polyolkomponente ((iv) + (v)) in einem molaren Verhältnis von 3 : 4 bis 7 : 8 eingesetzt werden, das molare Verhältnis zwischen (i) + (ii) und (iii) 50 : 50 bis 100 : 0, vorzugsweise 75 : 25 beträgt und das molare Verhältnis zwischen (iv) und (v) 40 : 60 bis 100 : 0, vorzugsweise 60 : 40 bis 100 : 0 beträgt und das entstandene 50 Reaktionsprodukt wenigstens teilweise neutralisiert wird.

Die Umsetzung der Komponenten (i), (ii), (iii), (iv) und (v) erfolgt nach allgemein gut bekannten Methoden der Polyesterchemie. Die Reaktionstemperatur sollte zweckmäßigerweise bei 140 bis 240, vorzugsweise 180 bis 220 °C liegen. In manchen Fällen kann es zweckmäßig sein, die Veresterungsreaktion zu katalysieren. Beispiele für brauchbare Katalysatoren sind Tetrabutyltitanat, Zinkoctoat, Zinnoctoat, 55 Dibutylzinnoxid, organische Salze des Dibutylzinnoxids usw..

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyesterharze werden hergestellt, indem die Carbonsäurekomponente und die Polyolkomponente in einem molaren Verhältnis von 3 : 4 bis 7 : 8, die Komponenten (i) + (ii) und (iii) in einem molaren Verhältnis von 50 : 50 bis 100 : 0, vorzugsweise 75 : 25 und die Komponenten

(iv) und (v) in einem molaren Verhältnis von 40 : 60 bis 100 : 0, vorzugsweise 60 : 40 bis 100 : 0 eingesetzt werden. Die Carbonsäurekomponente besteht aus den Komponenten (i) und gegebenenfalls (iii). Die Polyolkomponente besteht aus der Komponente (iv) und gegebenenfalls (ii) + (iii) steht für die Summe aus eingesetzter Menge an Komponente (i) und eingesetzter Menge an Komponente (ii). Analoges gilt für (i) + (ii) + (iii) und (iv) + (v).

Die Komponente (i) darf nur in solchen Mengen eingesetzt werden, daß keine gelierten Polyesterharze erhalten werden. Die Menge an einzusetzender Komponente (i) kann aus der zu erreichenden Säurezahl leicht errechnet werden, wobei postuliert wird, daß die freien Carboxylgruppen aus der Komponente (i) stammen. Die Tatsache, daß nicht alle freien Carboxylgruppen aus der Komponente (i) stammen müssen, ist bei der Berechnung der Menge an einzusetzender Komponente (i) zu ignorieren.

Als Komponente (i) können beispielsweise Polycarbonsäuren wie z.B. Tetracarbonsäuren und Tricarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren wie z.B. Monohydroxydicarbonsäuren und Dihydroxymonocarbonsäuren, Aminosäuren und die Anhydride dieser Säuren eingesetzt werden. Als Beispiele werden genannt: Trimesinsäure (Benzol-1,3,5-tricarbonsäure), Trimellithsäure, Pyromellithsäure, Glycerinsäure, Äpfelsäure, Dimethylolpropionsäure, Weinsäure, Zitronensäure und die Anhydride dieser Säuren. Addukte von Maleinsäureanhydrid an ungesättigte Fettsäuren und ungesättigte Harzsäuren können auch als (i) Komponente eingesetzt werden. Als Komponente (i) wird vorzugsweise Trimellithsäure, Trimellithsäureanhydrid, Pyromellithsäure oder Pyromellithsäureanhydrid eingesetzt. Als Komponente (i) können selbstverständlich auch Mischungen aus den obengenannten Säuren eingesetzt werden. Als Komponente (ii) kann prinzipiell jede cycloaliphatische oder aromatische Dicarbonsäure mit 5 bis 30, vorzugsweise 6 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül oder ein Anhydrid dieser Dicarbonsäure oder ein Gemisch aus diesen Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden eingesetzt werden. Als Beispiele für einsetzbare Dicarbonsäuren werden Isophthalsäure, Terephthalsäure, Orthophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, 1,4 Cyclohexandicarbonsäure, Dicyclopentadiendicarbonsäure und Endomethylentetrahydrophthalsäure sowie deren Anhydride genannt. Als Komponente (ii) werden vorzugsweise Isophthalsäure, Terephthalsäure, Orthophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, deren Anhydride oder Gemische aus diesen Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden eingesetzt.

Als Komponente (iii) kann prinzipiell jede lineare oder verzweigte aliphatische Dicarbonsäure mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen im Molekül oder ein Anhydrid dieser Dicarbonsäuren oder ein Gemisch aus diesen Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden eingesetzt werden. Als Beispiele für einsetzbare aliphatische Dicarbonsäuren werden Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und dimerisierte Fettsäuren sowie deren Anhydride genannt. Als Komponente (iii) werden vorzugsweise Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Bernsteinsäure, dimerisierte Fettsäuren, deren Anhydride oder Gemische aus diesen Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden eingesetzt.

Als Komponente (iv) kann prinzipiell jedes Polyol mit 4 bis 40, vorzugsweise 5 bis 12 Kohlenstoffatomen im Molekül eingesetzt werden, bei dem mindestens ein α -C-Atom ein sekundäres oder tertiäres C-Atom oder ein Glied in einem kohlenstoffhaltigen Ringsystem ist. Es können auch Gemische solcher Polyole eingesetzt werden. Als (iv) Komponente sind beispielsweise Verbindungen einsetzbar, die mindestens ein Molekülfragment der allgemeinen Formel $-C(R^1R^2)-CH_2OH$ enthalten, wobei R^1 und R^2 für aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen. Als Beispiele für solche Verbindungen werden Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, 2-Methyl-2-propylpropandiol 1,3, 2-Ethyl-2-butylpropandiol 1,3, 2-Ethyl-2-phenylpropandiol 1,3, 2,2,4 Trimethylpentandiol 1,5, 2,2,5 Trimethylhexandiol 1,6 und Hydroxypivalinsäureneopentylglycolester genannt. Als Beispiel für eine Verbindung in der mindestens ein α -C-Atom Glied in einem kohlenstoffhaltigen Ringsystem ist wird Dimethylolcyclohexan genannt. Als Komponente (iv) werden vorzugsweise Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäureneopentylglycolester, Dimethylolcyclohexan und 2-Ethyl-2-butylpropandiol 1,3 eingesetzt.

Als Komponente (v) können prinzipiell alle von (iv) verschiedenen Polyole mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen im Molekül, sowie Mischungen solcher Polyole eingesetzt werden. Als Beispiele für geeignete Polyole werden Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Butandiol 1,4, Hexandiol 1,6, Diethylenglykol und Dipropylenglykol genannt.

Zur Neutralisation der Komponenten (A) und (B) können Ammoniak und/oder Amine (insbesondere Alkylamine), Aminoalkohole und cyclische Amine, wie Di- und Triethylamin, Dimethylaminoethanolamin, Diisopropanolamin, Morpholin, N-Alkylmorpholin, eingesetzt werden. Für die Neutralisation werden leicht flüchtige Amine bevorzugt.

Die Komponente (C) ist ein Aminoplastharz. Derartige Harze sind dem Fachmann gut bekannt und werden von vielen Firmen als Verkaufsprodukte angeboten. Aminoplastharze sind Kondensationsprodukte

aus Aldehyden, insbesondere Formaldehyd und beispielsweise Harnstoff, Melamin, Guanamin und Benzoguanamin. Die Aminoplastharze enthalten Alkohol-, vorzugsweise Methylolgruppen, die in der Regel teilweise oder bevorzugt vollständig mit Alkoholen verethert sind. Als Komponente (C) werden vorzugsweise wasserverdünnbare Aminoplastharze, insbesondere wasserverdünnbare Melamin-Formaldehydharze eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Lacke können neben der erfindungsgemäßen Kombination aus (A), (B) und (C) alle beliebigen in der Lacktechnologie an sich bekannten Hilfs- und Zusatzmittel, wie organische Lösemittel, Pigmente, Füllstoffe, Verlaufshilfsmittel usw., enthalten. Der Fachmann kann mit Hilfe der erfindungsgemäßen Kombination aus (A), (B) und (C) mit Hilfe seines Fachwissens problemlos wäßrige Einbrennlacke formulieren, die als Steinschlagzischengrund und/oder als Füller eingesetzt werden können. Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Kombination aus (A), (B) und (C) können aber auch wäßrige Lacke hergestellt werden, die für andere Anwendungszwecke geeignet sind.

Die erfindungsgemäßen Lacke können nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Spritzen, Streichen, Tauchen, Fluten, Rakeln oder Walzen auf beliebige Substrate, wie z.B. Metalle, Kunststoffe, Holz oder Glas, appliziert werden. Die zu lackierenden Substrate können mit geeigneten Grundierungen versehen sein.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozentsätze sind Gewichtsangaben, falls nicht ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird.

1. Herstellung erfindungsgemäß eingesetzter Polyurethanharze

1.1 Polyurethandispersion I

796 g eines hydroxylterminierten Polyesters (Säurezahl 5 mg KOH/g) auf Basis Neopentylglykol (1,00 mol), Hexandiol-1,6 (1,89 mol) und Adipinsäure (1,93 mol) werden zusammen mit 113,9 g Dimethylolpropionsäure, 742,5 g 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan und 1101,8 g Methylethylketon unter Rühren auf 82 °C erhitzt. Bei einem NCO-Gehalt, bezogen auf Reaktionsmischung von 1,44 %, werden 76,0 g Trimethylolpropan zugegeben. Diese Reaktionslösung wird so lange bei 82 °C gehalten, bis ein NCO-Gehalt von 0,0 % erreicht ist oder die Viskosität (Platte/Kegel-Viskosimeter) einer Probe (1 : 1 verdünnt mit N-Methylpyrrolidon) größer als 11 dPas ist. Zur Beseitigung eventuell vorhandener Rest-NCO-Gruppen wird nach Zugabe von 12 g Ethanol eine Stunde bei 82 °C gehalten. Anschließend versetzt man mit 66,1 g Dimethylethanolamin und dispergiert in 3555 g deionisiertem Wasser. Nach dem Entfernen des Methylethylketons durch Vakuumdestillation wird mit 138,3 g Butyldiglykol versetzt und filtriert. Die resultierende feinteilige Dispersion weist einen nichtflüchtigen Anteil von 30 % und einen pH-Wert von 7,5 auf.

1.2 Polyurethandispersion II

Analog der Vorschrift zur Herstellung der Polyurethandispersion I werden folgende Komponenten eingesetzt: 1250 g eines Polyesters (Säurezahl 5 mg KOH/g) auf Basis Adipinsäure (1,00 mol), Tetrahydrophthalsäureanhydrid (1,00 mol), Hexandiol-1,6 (1,08 mol) und Neopentylglykol (1,30 mol), 140,4 g Dimethylolpropionsäure, 55,5 g Neopentylglykol, 547,0 g 2,4-Toluylendiisocyanat/2,6-Toluylendiisocyanat (80 : 20), 1.330 g Methylethylketon, 105,0 g Trimethylolpropan (bei einem NCO-Gehalt von 1,33 %, bezogen auf Reaktionslösung), 14,4 g Ethanol, 82,5 g Dimethylethanolamin, 4.895,1 g deionisiertes Wasser und 167,8 g Butyldiglykol. Die resultierende Polyurethandispersion weist nach dem Entfernen des Methylethylketons einen nichtflüchtigen Anteil von 30 % und einen pH-Wert von 7,6 auf.

1.3 Polyurethandispersion III

Analog der Vorschrift zur Herstellung der Polyurethandispersion I werden folgende Komponenten eingesetzt: 541,4 g eines Polyesters (Säurezahl 3,5 mg KOH/g) auf Basis einer polymeren technischen Fettsäure (Dimerengehalt mindestens 98 Gew.-%, Trimerengehalt höchstens 2%-Gew.) (1,00 mol), Isophthalsäure (1,01 mol) und Hexandiol-1,6 (2,64 mol), 44,2 g Dimethylolpropionsäure, 7,2 g Neopentylglykol, 202,8 g Isophorondiisocyanat, 399,4 g Methylethylketon, 24,9 g Trimethylolpropan (bei einem NCO-Gehalt von 1,10 % bezogen auf Reaktionslösung), 5,7 g Ethanol, 24,6 g Dimethylethanolamin, 1.914,5 g deionisiertes Wasser und 65,6 g Butyldiglykol. Es resultiert eine Polyurethandispersion mit einem nichtflüchtigen Anteil von 30 % und einem pH-Wert von 8,0.

1.4 Polyurethandispersion IV

Analog der Vorschrift Herstellung der Polyurethandispersion werden folgende Komponenten eingesetzt: 1.210,9 g Polyester (siehe Beispiel Polyurethandispersion I), 195,3 g Dimethylolpropionsäure, 1.145,4 g 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan, 1700 g Methylethylketon. Anstelle von Trimethylolpropan werden bei einem NCO-Gehalt von 1,44 %, bezogen auf Reaktionsgemisch, 403 g Methylethylketon und 1.705,4 g eines Polyesters (Säurezahl 30,5 mg KOH/g) auf Basis von Neopentylglykol (1,25 mol), Hexandiol-1,6 (1,00 mol), Trimethylolpropan (2,25 mol), Tetrahydrophthalsäure (2,50 mol) und Adipinsäure (1,75 mol) zugegeben. Sobald keine freien NCO-Gruppen mehr nachweisbar sind, wird mit 170,0 g Dimethylethanolamin neutralisiert, in 9.933,0 g deionisiertem Wasser dispergiert, im Vakuum das Methylethylketon abdestilliert und mit 340,6 g Butyldiglykol versetzt. Die feinteilige Dispersion hat einen nichtflüchtigen Anteil von 30 % und einen pH-Wert von 8,0.

2. Herstellung erfindungsgemäß eingesetzter Polyesterharze

2.1 Polyesterharz I

In einen 2 l Reaktionsbehälter mit indirekter Beheizung über einen Ölumlaufthermostat, ausgestattet mit einem Ankerrührer und einem Rührmotor mit einem Stufengetriebe, einer Füllkörperkolonne, einem Kondensator und einer Destillatvorlage und Temperaturmessung im Reaktor und am Kolonnenkopf werden 290,6 g Dipropylenglykol, 236,0 g 2,2-Dimethylpropandiol-1,3 und 415,4 g Isophthalsäure eingewogen und schnell auf 170 °C aufgeheizt. Die Temperatur wird dann innerhalb von 7 Stunden auf 220 °C so gesteigert, daß die Kolonnenkopftemperatur 103 °C nicht übersteigt. Es wird dann bei 220 °C verestert bis eine Säurezahl von 10,3 und eine Viskosität (gemessen im ICI-Platte/Kegel-Viskosimeter bei 23 °C an einer Lösung des Polyesters 60 %ig in 2-Butoxyethanol) von 125 mPa.s erreicht sind. Es wird dann auf 150 °C abgekühlt und 160,1 g Trimellithsäureanhydrid zugegeben und wieder vorsichtig auf 180 °C aufgeheizt. Es wird verestert bis zu einer Säurezahl von 54,3 und einer Viskosität (gemessen im ICI-Platte/Kegel-Viskosimeter bei 23 °C an einer Lösung des Polyesters 50 %ig in 2-Butoxyethanol) von 185 mPa.s. Es wird dann stark abgekühlt und unter 140 °C mit 111,1 g 2-Butoxyethanol angelöst und mit 68,9 g 2-(N,N-Dimethylamino)-ethanol teilneutralisiert und weiter auf 90 °C gekühlt. Die Lösung wird dann in ein Rührgefäß abgelassen und mit vier Portionen deionisiertem Wasser auf einen Gehalt an nichtflüchtiger Substanz (gemessen an einer Probe von ca. 1 g und einer Abdunstung von 60 min. bei 130 °C in einem Umlufttrockenschrank) von 40,0 % verdünnt. Es resultiert eine kolloidale Lösung mit 0,65 meq an Base, berechnet auf 100 g Substanz.

2.2 Polyesterharz II

In der oben beschriebenen Apparatur werden eingewogen 498,0 g 2,2-Dimethylpropandiol-1,3, 203,0 g Tetrahydrophthalsäureanhydrid und 181,0 g Isophthalsäure. Es wird verfahren wie bei der Herstellung von Polyesterharz I und verestert auf eine Säurezahl von 17,7 und eine Viskosität (gemessen im ICI-Platte/Kegel-Viskosimeter bei 23 °C an einer Lösung des Polyesters 60 %ig in 2-Butoxyethanol) von 115 mPa.s. Es wird abgekühlt wie bei der Herstellung von Polyesterharz I und es werden 228,0 g Trimellithsäureanhydrid zugegeben, erneut aufgeheizt und verestert bis zu einer Säurezahl von 57,3 und einer Viskosität (gemessen im ICI-Platte/Kegel-Viskosimeter bei 23 °C an einer Lösung des Polyesters 60 %ig in 2-Butoxyethanol) von 1760 mPa.s. Es wird mit 120 g 2-Butoxyethanol angelöst, wie bei der Herstellung des Polyesterharzes I mit 55,0 g 2-(N,N-Dimethylamino)-ethanol neutralisiert und mit deionisiertem Wasser und weiterem 2-(N,N-Dimethylamino)-ethanol auf einen pH-Wert von 7,20 und einen Gehalt an nichtflüchtiger Substanz von 40,0 % eingestellt.

2.3 Polyesterharz III

Es wird verfahren wie bei der Herstellung des Polyesterharzes I. Für die erste Reaktionsstufe werden eingewogen: 203,9 g 2,2-Dimethylpropandiol-1,3 und 400,0 g eines Esters aus 2,2-Dimethylpropandiol-1,3 und 2,2-Dimethyl-3-hydroxipropionsäure und 325,5 g Isophthalsäure.

Es wird auf eine Säurezahl von 13,3 und eine Viskosität (gemessen im ICI-Platte/Kegel-Viskosimeter bei 23 °C an einer Lösung des Polyesters 60 %ig in 2-Butoxyethanol) von 110 mPa.s gekocht. Die Zugabe von Trimellithsäureanhydrid beträgt 161,4 g. Es wird in der zweiten Reaktionsstufe verestert auf eine Säurezahl von 32,6 und eine Viskosität (gemessen im ICI-Platte/Kegel-Viskosimeter bei 23 °C an einer Lösung des

Polyesters 50 %ig in 2-Butoxyethanol) von 250 mPa.s. Es wird abgekühlt und mit 2-(2-Butoxy-ethoxy)-ethanol auf einen Anteil an nichtflüchtiger Substanz von 85,0 % gelöst, dann werden mit 2-(N,N-Dimethylamino)-ethanol 10 % der aus der Säurezahl zu berechnenden Carboxylgruppen neutralisiert und schließlich wird, wie oben beschrieben, mit Wasser auf einen Gehalt an nichtflüchtiger Substanz von 40,0 % verdünnt.

3. Herstellung erfindungsgemäßer Lacke

Gemäß den in Tabelle 1 angegebenen Gewichtsteilen werden die oben beschriebenen wäßrigen Polyesterdispersionen mit entionisiertem Wasser, mit einer Lösung eines handelsüblichen Antischaummittels auf Basis eines ungesättigten verzweigten Diols, gelöst in Ethylenglykol, sowie N,N-Dimethylethanolamin versetzt und mit nachbehandeltem Titandioxid vom Rutiltyp und handelsüblichem, feinteiligen Bariumsulfat, oberflächenbehandeltem Talkum und einem handelsüblichen Flammrußangepastet. Diese Mischungen werden in eine diskontinuierliche Laborsandmühle gefüllt und dispergiert, bis eine Feinheit von max. 12 µm im Grindometer nach Hegmann erreicht ist. Aus den Dispergiermischungen werden dann unter Zusatz der oben beschriebenen Polyurethandispersionen, niedrig molekularem, mit Methanol hochverethertem Melaminharz, einem handelsüblichen Verlaufsmittel auf Basis eines wasserverdünnbaren Acrylatharzes, Glykolethern und weiterem deionisiertem Wasser nach allgemein bekannten Methoden die erfindungsgemäßen Lacke 1 bis 7 erhalten (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1

Lack	1	2	3	4	5	6	7
Polyester I	17,5	17,5	17,5	17,5	-	-	17,5
Polyester II	-	-	-	-	17,5	-	-
Polyester III	-	-	-	-	-	17,5	-
deionisiertes Wasser	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	3,5
N,N-Dimethylethanolamin	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Titandioxid	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
Bariumsulfat	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
Talkum 1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	
Flammruß 0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	
Antischaummittel	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Dispergiermischung	47,7	47,7	47,7	47,7	47,7	47,7	46,7
Polyurethandispersion I	46,7	-	-	-	46,7	46,7	46,7
Polyurethandispersion II	-	46,7	-	-	-	-	-
Polyurethandispersion III	-	-	46,7	-	-	-	-
Polyurethandispersion IV	-	-	-	46,7	-	-	-
Melaminharz (Cymel 301) ¹⁾	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,8
Butyldiglykol	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	-
Butylglykol	-	-	-	-	-	-	1,8
Verlaufsmittel	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
deionisiertes Wasser	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

¹⁾Handelsprodukt der American Cyanamid Company

4. Applikation der erfindungsgemäßen Lacke als Füller

Die Lacke 1 bis 6 wurden mit deionisiertem Wasser auf eine Viskosität von 25 s, gemessen im Auslaufbecher nach DIN 4 bei 20 °C, eingestellt und mit einer Fließbecherpistole (Düsenöffnung 1,2 mm; Luftdruck 4,5 bar) in zwei Kreuzgängen mit 1 Minute Zwischenabluftzeit auf mit einem Elektrotauchlack gemäß Beispiel 6 der DE-OS-2701002 beschichtete phosphatierte Stahlbleche gespritzt. Die Applikation erfolgte bei einer Lufttemperatur von 23 °C und einer relativen Luftfeuchte von 60 %. Die gespritzten Tafeln wurden 10 min bei 23 °C und anschließend 10 min. bei 80 °C in einem Umluftofen abgelüftet und dann 20

min bei 160 °C in einem Umluftofen eingebrannt, abgekühlt und beurteilt. Die erhaltenen Lackierungen zeigten einen sehr guten Verlauf, deckten die Struktur der Elektrotäuchl...ung sehr gut ab und zeigten eine gute Zwischenhaftung... Elektrotäuchlackgrundierung. Die Lacke... waren auch elektrostatisch appliziert. Dabei wurde hier mit einer Esta-Behr-Anlage mit einer Glocke TOS 300/5/8, einem Abstand von 30 cm und einer Drehzahl von 30000 Umdrehungen pro Minute bei einer relativen Luftfeuchte von 40 - 70 % gearbeitet.

Nach dem Abkühlen wurden die Tafeln dann zusätzlich mit einem Lösungsmittelhaltigen weißen Einbrenndecklack auf Basis eines Alkydharzes mit gesättigten und ungesättigten Fettsäuren (Säurezahl 12, OH-Zahl 110) in Kombination mit einem mittelmolekularen, teilweise mit n-Butanol veretherten Melaminharz (Verhältnis 2 : 1), pigmentiert mit einem nachbehandelten Titandioxid vom Rutiltyp (PVK 21 %) und mit Lösungsmitteln und Additiven, die üblicherweise für die Verarbeitung eines Lackes für die Automobilserienlackierung eingesetzt werden, überspritzt und 30 min bei 130 °C eingebrannt (Trockenfilmdicke 40 µm).

Die Überzüge zeichnen sich durch guten Verlauf, gute Abdeckung der Struktur der Grundierung und gute Zwischenhaftung aus.

Weitere Daten und Prüfergebnisse sind in Tabelle 2 zu finden.

Tabelle 2

Lack	1	2	3	4	5	6
Schichtdicke Füller (µm)	35	35	35	35	35	35
Gitterschnitt nach DIN 53151 (Gt B)	0-1	0-1	0-1	0	1	0-1
VDÄ Steinschlag * 1000 g/2 bar	2	3	3	3	1	2
Multischlagsprüfung mit Moränensplitt **	1	2	2	1	1	2
Einzelschlagprüfung nach DIN 55995 bei -23 °C [mm²/Rostgrad]	3/RO	2/RO	4/RO	2/RO	4/RO	3/RO

* Der Steinschlagtest wurde mit einem VDA-Steinschlagprüfgerät (Modell 508) durchgeführt (innerhalb von 20 s einmaliger Beschuß mit 1000 g Stahlschrot; Druck 2 bar). Die Bewertungsskala reicht von 1 (sehr gut) bis 10 (sehr schlecht).

** Die Prüfung wurde mit dem Mercedes Benz Multischlaggerät durchgeführt. Beschuß mit 300 g Moränensplitt, Körnung 5-8 mm, Luftdruck 0,5 bar, Rohrdurchmesser 20 mm, Beschußabstand 200 mm, Beschußdauer 10 Sekunden. Die Bewertungsskala reicht von 0 (sehr gut) bis 5 (sehr schlecht).

Lack 7 wurde wie die Lacke 1 bis 6 eingestellt, appliziert und eingebrannt. Als Substrat wurde eine Aluminiumtafel (AL 99) eingesetzt. Anschließend wurde mit einem handelsüblichen weißen Polyesterpulverlack, der mit Titandioxid pigmentiert war, überlackiert und 20 min bei 180 °C eingebrannt (Schichtdicke 100 µm). Die Tafel wurde einem 500 Stunden Schwitzwasser- und Temperaturwechseltest unterzogen (84 Zyklen à 6 h im Klimaschrank wie folgt: 1 h heizen von 23 auf 40 °C, 1 h 40 °C, 4 h absenken auf 23 °C. Relative Luftfeuchte immer 100 %). Nach dieser Belastung war keine Blasenbildung zu beobachten und die Gitterschnittprüfung ergab den Kennwert Gt 0 (DIN 53151 Gt B).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Lackierung von Fahrzeugkarosserien, bei dem

- (1) ein Elektrotäuchlack appliziert und eingebrannt wird
 - (2) gegebenenfalls ein Steinschlagzwischengrund appliziert und separat oder zusammen mit der in Stufe (3) aufgetragenen Füllerschicht eingebrannt wird
 - (3) ein Füller appliziert und eingebrannt wird und
 - (4) eine ein- oder mehrschichtige Decklackierung appliziert und eingebrannt wird,
- wobei als Steinschlagzwischengrund und/oder Füller ein wäßriger Einbrennlack eingesetzt wird, der als Bindemittel eine Kombination aus

- (A) einem wasserverdünnbaren Polyurethanharz
- (B) einem wasserverdünnbaren Polyesterharz und
- (C) einem Aminoplastharz

enthält, wobei die Komponente (A) eine Säurezahl von 10 bis 60 und ein zahlenmittleres Molekularge-

wicht von 4000 bis 25.000 aufweist und herstellbar ist, indem

- (a) ein Polyester- und/oder Polyetherpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000 oder ein Gemisch aus solchen Polyester- und/oder Polyetherpolyolen
 - (b) ein Polyisocyanat, oder ein Gemisch aus Polyisocyanaten
 - (c) eine Verbindung, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül aufweist, oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen und gegebenenfalls
 - (d) eine Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthaltende organische Verbindung mit einem Molekulargewicht von 40 bis 400, oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen
- miteinander umgesetzt werden und das entstandene Reaktionsprodukt wenigstens teilweise neutralisiert wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) in einer Menge von 40 bis 70 Gew.-%, die Komponente (B) in einer Menge von 15 bis 40 Gew.-% und die Komponente (C) in einer Menge von 8 bis 35 Gew.-% eingesetzt werden, wobei die Gewichtsprozentangaben auf (A) + (B) + (G) = 100 Gew.-% bezogen sind und die Komponente (B) ein wasserverdünnbare Polyesterharz ist, das eine Säurezahl von 20 bis 100, vorzugsweise 25 bis 45, eine Hydroxylzahl von 40 bis 150, vorzugsweise 50 bis 80 aufweist und herstellbar ist, indem
- (i) eine organische Verbindung mit mindestens drei funktionellen Gruppen, wobei mindestens eine der funktionellen Gruppen eine Carboxylgruppe sein muß und die übrigen funktionellen Gruppen Hydroxyl- und/oder Amino- und/oder Carboxyl- und/oder Säureanhydridgruppen sein können, wobei für eine Säureanhydridgruppe zwei funktionelle Gruppen gezählt werden, oder Gemische aus solchen organischen Verbindungen
 - (ii) eine cyclische Dicarbonsäure oder ein Gemisch aus cyclischen Dicarbonsäuren
 - (iii) gegebenenfalls eine aliphatische Dicarbonsäure oder ein Gemisch aus aliphatischen Dicarbonsäuren
 - (iv) ein Polyol bei dem mindestens ein α -C-Atom ein sekundäres oder tertiäres C-Atom oder ein Glied in einem kohlenstoffhaltigen Ringsystem ist, oder ein Gemisch aus solchen Polyolen und
 - (v) gegebenenfalls ein von (iv) verschiedenes Polyol, oder ein Gemisch aus solchen Polyolen,
- miteinander umgesetzt werden, wobei die Carbonsäurekomponente ((i) + (ii) + (iii)) und die Polyolkomponente ((iv) + (v)) in einem molaren Verhältnis von 3 : 4 bis 7 : 8 eingesetzt werden, das molare Verhältnis zwischen (i) + (ii) und (iii) 50 : 50 bis 100 : 0, vorzugsweise 75 : 25 beträgt und das molare Verhältnis zwischen (iv) und (v) 40 : 60 bis 100 : 0, vorzugsweise 60 : 40 bis 100 : 0 beträgt und das entstandene Reaktionsprodukt wenigstens teilweise neutralisiert wird.

2. Wäßrige Lacke, die als Bindemittel eine Kombination aus

- (A) einem wasserverdünnbaren Polyurethanharz
 - (B) einem wasserverdünnbaren Polyesterharz und
 - (C) einem Aminoplastharz
- enthalten, wobei die Komponente (A) eine Säurezahl von von 10 bis 60 und ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 4000 bis 25.000 aufweist und herstellbar ist, indem
- (a) ein Polyester- und/oder Polyetherpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000 oder ein Gemisch aus solchen Polyester- und/oder Polyetherpolyolen
 - (b) ein Polyisocyanat oder einem Gemisch aus Polyisocyanaten
 - (c) eine Verbindung, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül aufweist, oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen und gegebenenfalls
 - (d) eine Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthaltende organische Verbindung mit einem Molekulargewicht von 40 bis 400, oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen
- miteinander umgesetzt werden und das entstandene Reaktionsprodukt wenigstens teilweise neutralisiert wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) in einer Menge von 40 bis 70 Gew.-%, die Komponente (B) in einer Menge von 15 bis 40 Gew.-% und die Komponente (C) in einer Menge von 8 bis 35 Gew.-% eingesetzt werden, wobei die Gewichtsprozentangaben auf (A) + (B) + (C) = 100 Gew.-% bezogen sind und die Komponente (B) ein wasserverdünnbare Polyesterharz ist, das eine Säurezahl von 20 bis 100, vorzugsweise 25 bis 45, eine Hydroxylzahl von 40 bis 150, vorzugsweise 50 bis 80 aufweist und herstellbar ist, indem
- (i) eine organische Verbindung mit mindestens drei funktionellen Gruppen, wobei mindestens eine der funktionellen Gruppen eine Carboxylgruppe sein muß und die übrigen funktionellen Gruppen Hydroxyl- und/oder Amino- und/oder Carboxyl- und/oder Säureanhydridgruppen sein können, wobei für eine Säureanhydridgruppe zwei funktionelle Gruppen gezählt werden, oder Gemische aus

solchen organischen Verbindungen

(ii) eine cyclische Dicarbonsäure oder ein Gemisch aus cyclischen Dicarbonsäuren

(iii) gegebenenfalls eine aliphatische Dicarbonsäure oder ein Gemisch aus aliphatischen Dicarbonsäuren

(iv) ein Polyol, bei dem mindestens ein α -C-Atom ein sekundäres oder tertiäres C-Atom oder ein Glied in einem kohlenstoffhaltigen Ringsystem ist, oder ein Gemisch aus solchen Polyolen und

(v) gegebenenfalls ein von (iv) verschiedenes Polyol oder ein Gemisch aus solchen Polyolen

miteinander umgesetzt werden, wobei die Carbonsäurekomponente ((i) + (ii) + (iii)) und die Polyolkomponente ((iv) + (v)) in einem molaren Verhältnis von 3 : 4 bis 7 : 8 eingesetzt werden, das molare Verhältnis zwischen (i) + (ii) und (iii) 50 : 50 bis 100 : 0, vorzugsweise 75 : 25 beträgt und das molare Verhältnis zwischen (iv) und (v) 40 : 60 bis 100 : 0, vorzugsweise 60 : 40 bis 100 : 0 beträgt und das entstandene Reaktionsprodukt wenigstens teilweise neutralisiert wird.

3. Verfahren oder Lacke nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß (A) zu 50 bis 65 Gew.-%, (B) zu 20 bis 35 Gew.-% und (C) zu 10 bis 25 Gew.-% vorliegt.

4. Verfahren oder Lacke nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) eine Säurezahl von 20 bis 35 und ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 8000 bis 15000 aufweist.

5. Verfahren oder Lacke nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (i) Trimellithsäure, Trimellithsäureanhydrid, Pyromellithsäure oder Pyromellithsäureanhydrid eingesetzt wird.

6. Verfahren oder Lacke nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (ii) Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure oder deren Anhydride eingesetzt werden.

7. Verfahren oder Lacke nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (iii) Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure oder deren Anhydride eingesetzt werden.

8. Verfahren oder Lacke nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (iv) Neopentylglykol, 2-Ethyl-2-Butylpropandiol-1,3 oder Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester eingesetzt wird.

Claims

1. Process for coating vehicle bodies, in which

(1) an electro-dipping primer is applied and baked

(2) if appropriate a stone-chip intermediate primer is applied and is baked separately or together with the filler coat applied in stage (3)

(3) a filler is applied and baked and

(4) a single- or multi-layer top coating is applied and baked,

in which the stone-chip intermediate primer and/or filler employed is an aqueous stoving enamel containing as the binder a combination of

(A) a water-dilutable polyurethane resin,

(B) a water-dilutable polyester resin and

(C) an aminoplast resin,

in which component (A) has an acid number from 10 to 60 and a number-average molecular weight of 4000 to 25,000 and can be prepared by reacting

(a) a polyester- and/or polyether-polyol having a number-average molecular weight of 400 to 5000, or a mixture of such polyester- and/or polyether-polyols,

(b) a polyisocyanate, or a mixture of polyisocyanates,

(c) a compound which contains in the molecule at least one group which is reactive towards isocyanate groups and at least one group which is capable of anion formation, or a mixture of such compounds, and if appropriate

(d) an organic compound which contains hydroxyl and/or amino groups and has a molecular weight of 40 to 400, or a mixture of such compounds,

with one another and at least partly neutralizing the reaction product formed, characterized in that component (A) is employed in an amount of 40 to 70% by weight, component (B) in an amount of 15 to 40% by weight and component (C) in an amount of 8 to 35% by weight, in which the percentage by weight data are based on (A) + (B) + (C) = 100% by weight, and component (B) is a water-dilutable polyester resin which has an acid number of 20 to 100, preferably 25 to 45, and a hydroxyl number of

(i) an organic compound containing at least three functional groups, in which at least one of the functional groups must be a carboxyl group and the other functional groups can be hydroxyl and/or amino and/or carboxyl and/or acid anhydride groups, an acid anhydride group being counted as two functional groups, or mixtures of such organic compounds,

(ii) a cyclic dicarboxylic acid, or a mixture of cyclic dicarboxylic acids,

(iii) if appropriate an aliphatic dicarboxylic acid, or a mixture of aliphatic dicarboxylic acids,

(iv) a polyol in which at least one α -C atom is a secondary or tertiary C atom or a member in a carbon-containing ring system, or a mixture of such polyols, and

(v) if appropriate a polyol other than (iv), or a mixture of such polyols,

with one another, the carboxylic acid components ((i) + (ii) + (iii)) and the polyol components ((iv) + (v)) being employed in a molar ratio of 3 : 4 to 7 : 8, the molar ratio between (i) + (ii) and (iii) being 50 : 50 to 100 : 0, preferably 75 : 25, and the molar ratio between (iv) and (v) being 40 : 60 to 100 : 0, preferably 60 : 40 to 100 : 0, and at least partly neutralizing the reaction product formed.

2. Aqueous coating, which contains as the binder a combination of

(A) a water-dilutable polyurethane resin,

(B) a water-dilutable polyester resin and

(C) an aminoplast resin,

in which component (A) has an acid number from 10 to 60 and a number-average molecular weight of 4000 to 25,000 and can be prepared by reacting

(a) a polyester- and/or polyether-polyol having a number-average molecular weight of 400 to 5000, or a mixture of such polyester- and/or polyether-polyols,

(b) a polyisocyanate, or a mixture of polyisocyanates,

(c) a compound which contains in the molecule at least one group which is reactive towards isocyanate groups and at least one group which is capable of anion formation, or a mixture of such compounds, and if appropriate

(d) an organic compound which contains hydroxyl and/or amino groups and has a molecular weight of 40 to 400, or a mixture of such compounds,

with one another and at least partly neutralizing the reaction product formed, characterized in that component (A) is employed in an amount of 40 to 70% by weight, component (B) in an amount of 15 to 40% by weight and component (C) in an amount of 8 to 35% by weight, in which the percentage by weight data are based on (A) + (B) + (C) = 100% by weight, and component (B) is a water-dilutable polyester resin which has an acid number of 20 to 100, preferably 25 to 45, and a hydroxyl number of 40 to 150, preferably 50 to 80, and can be prepared by reacting

(i) an organic compound containing at least three functional groups, in which at least one of the functional groups must be a carboxyl group and the other functional groups can be hydroxyl and/or amino and/or carboxyl and/or acid anhydride groups, an acid anhydride group being counted as two functional groups, or mixtures of such organic compounds,

(ii) a cyclic dicarboxylic acid, or a mixture of cyclic dicarboxylic acids,

(iii) if appropriate an aliphatic dicarboxylic acid, or a mixture of aliphatic dicarboxylic acids,

(iv) a polyol in which at least one α -C atom is a secondary or tertiary C atom or a member in a carbon-containing ring system, or a mixture of such polyols, and

(v) if appropriate a polyol other than (iv), or a mixture of such polyols,

with one another, the carboxylic acid components ((i) + (ii) + (iii)) and the polyol components ((iv) + (v)) being employed in a molar ratio of 3 : 4 to 7 : 8, the molar ratio between (i) + (ii) and (iii) being 50 : 50 to 100 : 0, preferably 75 : 25, and the molar ratio between (iv) and (v) being 40 : 60 to 100 : 0, preferably 60 : 40 to 100 : 0, and at least partly neutralizing the reaction product formed.

3. Process or coating according to Claim 1 or 2, characterized in that (A) is present to the extent of 50 to 65% by weight, (B) to the extent of 20 to 35% by weight and (C) to the extent of 10 to 25% by weight.

4. Process or coating according to any one of Claims 1 to 3, characterized in that component (A) has an acid number of 20 to 70 and a number-average molecular weight of 800 to 15,000.
5. Process or coating according to any one of Claims 1 to 4, characterized in that trimellitic acid, trimellitic anhydride, pyromellitic acid or pyromellitic anhydride is employed as component (i).
6. Process or coating according to any one of Claims 1 to 5, characterized in that phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, tetrahydrophthalic acid, hexahydrophthalic acid or anhydrides thereof are employed as component (ii).
7. Process or coating according to any one of Claims 1 to 6, characterized in that adipic acid, azelaic acid, sebacic acid or anhydrides thereof are employed as component (iii).
8. Process or coating according to any one of Claims 1 to 6, characterized in that neopentylglycol, 2-ethyl-2-butylpropane-1,3-diol or neopentylglycol hydroxypivalate is employed as component (iv).

Revendications

1. Procédé de peinture de carrosseries de véhicules, en particulier automobiles, dans lequel
 - (1) un vernis électrophorétique est appliqué puis cuit
 - (2) le cas échéant une couche antigravillonnage est appliquée puis cuite séparément ou avec la couche d'apprêt appliquée à l'étape (3)
 - (3) un apprêt est appliqué et cuit
 - (4) un vernis de finition à une ou plusieurs couches est appliqué et cuit,
 où on utilise en tant que couche antigravillonnage et/ou d'apprêt une laque thermodurcissable aqueuse qui contient en tant que liant un mélange constitué de
 - (A) une résine polyuréthane diluable à l'eau
 - (B) une résine polyester diluable à l'eau et
 - (C) une résine aminoplaste, où le composant (A) présente un indice d'acide de 10 à 60 et un poids moléculaire moyen en nombre de 4000 à 25.000 et peut être produit en faisant réagir les uns avec les autres
 - (a) un polyol de polyester et/ou de polyéther ayant un poids moléculaire moyen en nombre de 400 à 5000 ou un mélange de polyols de polyesters et/ou de polyéthers de ce type
 - (b) un polyisocyanate ou un mélange de polyisocyanates
 - (c) un composé qui présente dans sa structure au moins un groupe susceptible de réagir avec des groupes isocyanate et au moins un groupe capable de former des anions, ou un mélange de composés de ce type et le cas échéant
 - (d) un composé organique contenant des groupes hydroxy et/ou amino ayant un poids moléculaire de 40 à 400 ou un mélange de composés de ce type
 et le produit réactionnel qui en résulte est au moins en partie neutralisé et caractérisé en ce que le composant (A) est utilisé dans une proportion de 40 à 70 % en poids, le composant (B) dans une proportion de 15 à 40 % en poids et le composant (C) dans une proportion de 8 à 35 % en poids, auquel cas les données de pourcentages en poids se rapportent à (A) + (B) + (C) = 100 % en poids et le composant (B) est une résine polyester diluable à l'eau qui présente un indice d'acide de 20 à 100, de préférence de 25 à 45, un indice d'hydroxyle de 40 à 150, de préférence de 50 à 80 et peut être produit en faisant réagir les uns avec les autres
 - (i) un composé organique ayant au moins trois groupes fonctionnels, où au moins l'un des groupes fonctionnels doit être un groupe carboxy et les autres groupes fonctionnels peuvent être des groupes hydroxy et/ou amino et/ou carboxy et/ou anhydride d'acide, où l'on compte deux groupes fonctionnels pour un groupe anhydride d'acide, ou des mélanges de composés organiques de ce type
 - (ii) un acide dicarboxylique cyclique ou un mélange d'acides dicarboxyliques cycliques
 - (iii) le cas échéant un acide dicarboxylique aliphatique ou un mélange d'acides dicarboxyliques aliphatiques
 - (iv) un polyol dans lequel au moins un atome de carbone en position α est un atome de carbone secondaire ou tertiaire ou un élément d'un système cyclique carboné, ou un mélange de polyols de ce type et

(v) le cas échéant un polyol différent de (iv) ou un mélange de polyols de ce type, où les composants acide carboxylique ((i) + (ii) + (iii)) et les composants polyol ((iv) + (v)) sont utilisés dans un rapport molaire allant de 3 : 4 à 7 : 8, où le rapport molaire entre (i) + (ii) et (iii) est de 50 : 50 à 100 : 0, de préférence 75 : 25 et le rapport molaire entre (iv) et (v) est de 40 : 60 à 100 : 0, de préférence 60 : 40 à 100 : 0 et où le produit réactionnel résultant est au moins en partie neutralisé.

2. Laque aqueuse qui contient en tant que liant un mélange constitué de

(A) une résine polyuréthane diluable à l'eau
(B) une résine polyester diluable à l'eau et
(C) une résine aminoplaste, où le composant (A) présente un indice d'acide de 10 à 60 et un poids moléculaire moyen en nombre de 4000 à 25.000 et peut être produit en faisant réagir les uns avec les autres

(a) un polyol de polyester et/ou de polyéther ayant un poids moléculaire moyen en nombre de 400 à 5000 ou un mélange de polyols de polyesters et/ou de polyéthers de ce type

(b) un polyisocyanate ou un mélange de polyisocyanates

(c) un composé qui présente dans sa structure au moins un groupe susceptible de réagir avec des groupes isocyanate et au moins un groupe capable de former des anions, ou un mélange de composés de ce type et le cas échéant

(d) un composé organique contenant des groupes hydroxy et/ou amino ayant un poids moléculaire de 40 à 400 ou un mélange de composés de ce type

et le produit réactionnel qui en résulte est au moins en partie neutralisé, caractérisée en ce que le composant (A) est utilisé dans une proportion de 40 à 70 % en poids, le composant (B) dans une proportion de 15 à 40 % en poids et le composant (C) dans une proportion de 8 à 35 % en poids, auquel cas les données de pourcentages en poids se rapportent à (A) + (B) + (C) = 100 % en poids et le composant (B) est une résine polyester diluable à l'eau qui présente un indice d'acide de 20 à 100, de préférence de 25 à 45, un indice d'hydroxyle de 40 à 150, de préférence de 50 à 80 et peut être produit en faisant réagir les uns avec les autres

(i) un composé organique ayant au moins trois groupes fonctionnels, où au moins l'un des groupes fonctionnels doit être un groupe carboxy et les autres groupes fonctionnels peuvent être des groupes hydroxy et/ou amino et/ou carboxy et/ou anhydride d'acide, où l'on compte deux groupes fonctionnels pour un groupe anhydride d'acide, ou des mélanges de composés organiques de ce type

(ii) un acide dicarboxylique cyclique ou un mélange d'acides dicarboxyliques cycliques

(iii) le cas échéant un acide dicarboxylique aliphatique ou un mélange d'acides dicarboxyliques aliphatiques

(iv) un polyol dans lequel au moins un atome de carbone en position α est un atome de carbone secondaire ou tertiaire ou un élément d'un système cyclique carboné, ou un mélange de polyols de ce type et

(v) le cas échéant un polyol différent de (iv) ou un mélange de polyols de ce type,

où les composants acide carboxylique ((i) + (ii) + (iii)) et les composants polyols ((iv) + (v)) sont utilisés dans un rapport molaire allant de 3 : 4 à 7 : 8, où le rapport molaire entre (i) + (ii) et (iii) est de 50 : 50 à 100 : 0, de préférence 75 : 25 et le rapport molaire entre (iv) et (v) est de 40 : 60 à 100 : 0, de préférence 60 : 40 à 100 : 0 et où le produit réactionnel résultant est au moins en partie neutralisé.

3. Procédé ou laque selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que (A) présente de 50 à 65 % en poids, (B) de 20 à 35 % en poids et (C) de 10 à 25 % en poids.

4. Procédé ou laque selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le composant (A) a un indice d'acide de 20 à 35 et un poids moléculaire moyen en nombre de 8000 à 15000.

5. Procédé ou laque selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on utilise, en tant que composant (i) l'acide trimellitique, l'anhydride trimellitique, l'acide pyromellitique ou l'anhydride pyromellitique.

6. Procédé ou laque selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on utilise, en tant que composant (ii) l'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide tétrahydrophthalique, l'acide hexahydrophthalique ou leurs anhydrides.

7. Procédé ou laque selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le composant (i) est l'acide adipique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique ou le mélange de ces acides.
8. Procédé ou laque selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le composant (iv), le néopentyl glycol, le 2-éthyl-2-butylpropane-1,3-diol ou l'ester du glycol de l'acide hydroxypivalique.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : B05D 7/16, C09D 17	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/12899 (43) Internationale Veröffentlichungsdatum: 5. September 1991 (05.09.91)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/00110 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. Januar 1991 (21.01.91) (30) Prioritätsdaten: P 40 05 961.8 26. Februar 1990 (26.02.90) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Max-Winkelmann-Straße 80, D-4400 Münster (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : WEGNER, Egon [DE/DE]; Eickenbecker Straße 53, D-4406 Drensteinfurt 3 (DE). POTH, Ulrich [DE/DE]; Albachtener Straße 97 d, D-4400 Münster (DE). GROSS, Lutz-Werner [DE/DE]; Josef Paris Straße 6, D-4358 Haltern (DE). WEIDEMEIER, Klaus [DE/DE]; Liebigweg 9a, D-4400 Münster (DE).		(74) Anwalt: LEIFERT, Elmar; BASF Lacke + Farben AG, Patentabteilung, Postfach 6123, D-4400 Münster (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: PROCESS FOR LACQUERING VEHICLE BODIES AND AQUEOUS LACQUERS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR LACKIERUNG VON FAHRZEUGKAROSSERIEN UND WÄSSRIGE LACKE (57) Abstract <p>The invention relates to a process for lacquering vehicle bodies, in which an aqueous lacquer is used as a stone-resistant intermediate coat and/or filler. The aqueous lacquer contains a binder consisting of a combination of a water-dilutable polyurethane resin, a water-dilutable polyester resin and an aminoplastic resin.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Lackierung von Fahrzeugkarosserien, bei dem als Steinschlagzwischengrund und/oder Füller ein wässriger Lack eingesetzt wird, der als Bindemittel eine Kombination aus einem wasserverdünnbaren Polyurethanharz, einem wasserverdünnbaren Polyesterharz und einem Aminoplastharz enthält.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Sowjet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TC	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

1

5

10 Verfahren zur Lackierung von Fahrzeugkarosserien und
wäßrige Lacke

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Lackierung von Fahrzeug-, insbesondere Automobilkarosserien, bei dem

- 15 (1) ein Elektrotauchlack appliziert und eingebrannt wird
- (2) gegebenenfalls ein Steinschlagzwischengrund appliziert und separat oder zusammen mit der in Stufe (3) aufgetragenen Füllerschicht eingebrannt wird
- 20 (3) ein Füller appliziert und eingebrannt wird und
- (4) eine ein- oder mehrschichtige Decklackierung appliziert und eingebrannt wird.

25

Die Erfindung betrifft auch einen wäßrigen Lack.

Das oben beschriebene Lackierverfahren ist dem Fachmann gut bekannt. Die Füllerschicht hat insbesondere die Aufgabe, Unebenheiten auszufüllen und abzudecken, um den Untergrund für den nachfolgenden Decklack zu egalisieren. Je besser diese Ausfüllung und Abdeckung von Unebenheiten des Untergrundes ist, desto besser ist die optische Qualität der Gesamtlackierung. Neben der optischen Qualität sind auch wichtig mechanisch-technologische Eigenschaften der Gesamtlackierung, wie z.B. Korrosionsschutz und vor allem die Resistenz gegen

30

35

1

St einschlag und ander mechanisch Angriffe ganz
entscheidend von der Qualität der Füllschicht und
- falls vorhanden - St einschlagzwischengrundsicht
abhängig.

5

10

Bislang werden ganz überwiegend Einbrennlacke auf Basis
organischer Lösemittel zur Herstellung der Füller- und
Steinschlagzwischengrundsichten eingesetzt.

Die Lackindustrie ist aus ökonomischen und ökologischen
Gründen bestrebt, Lacke auf Basis organischer Lösemittel
durch wäßrige Lacke zu ersetzen.

15

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, wäßrige Lacke
bereitzustellen, die geeignet sind, in dem oben be-
schriebenen Verfahren zur Herstellung von Füller- bzw.
Steinschlagzwischengrundsichten verwendet zu werden.

20

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Bereit-
stellung von wäßrigen Lacken, die als Bindemittel eine
Kombination aus

25

(A) 40 bis 70 Gew.-% eines wasserverdünnbaren Poly-
urethanharzes

(B) 15 bis 40 Gew.-% eines wasserverdünnbaren Polyester-
harzes und

30

(C) 8 bis 35 Gew.-% eines Aminoplastharzes

35

enthalten, wobei die Gewichtsprozentangaben auf (A) +
(B) + (C) = 100 Gew.-% bezogen sind, die Komponente (A)
eine Säurezahl von 10 bis 60 und ein zahlenmittleres Mo-
lekulargewicht von 4000 bis 25000 aufweist und herstell-
bar ist, indem

1

(a) ein Polyester- und/oder Polyetherpolyol mit einem
5 zahlenmittleren Molekulargewicht von
400 bis 5000 oder ein Gemisch aus solchen Polyester- und/oder Polyetherpolyolen

(b) ein Polyisocyanat, oder ein Gemisch aus Polyisocyanaten
10

(c) eine Verbindung, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül aufweist,
15 oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen und gegebenenfalls

(d) eine Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthaltende organische Verbindung mit einem Molekulargewicht von
20 40 bis 400 oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen

miteinander umgesetzt werden und das entstandene Reaktionsprodukt wenigstens teilweise neutralisiert wird und die Komponente (B) ein wasserverdünnbares Polyesterharz ist, das eine Säurezahl von 20 bis 100, vorzugsweise 25
25 bis 45, eine Hydroxylzahl von 40 bis 150, vorzugsweise 50 bis 80 aufweist und herstellbar ist, indem

(i) eine organische Verbindung mit mindestens drei funktionellen Gruppen, wobei mindestens eine der funktionellen Gruppen eine Carboxylgruppe sein muß und
30 die übrigen funktionellen Gruppen Hydroxyl- und/oder Amino- und/oder Carboxyl- und/oder Säureanhydridgruppen sein können, wobei für eine Säureanhydridgruppe zwei funktionelle Gruppen gezählt werden,
35 oder Gemische aus solchen organischen Verbindungen

(ii) eine cyclische Dicarbonsäure oder ein Gemisch aus cyclischen Dicarbonsäuren

1

(iii) gegebenenfalls eine aliphatische Dicarbonsäure, oder
 5 ein Gemisch aus aliphatischen Dicarbonsäuren

10

(iv) ein Polyol, bei dem mindestens ein α -C-Atom ein sekundäres oder tertiäres C-Atom oder ein Glied in einem kohlenstoffhaltigen Ringsystem ist, oder ein Gemisch aus solchen Polyolen und

(v) gegebenenfalls ein von (iv) verschiedenes Polyol, oder ein Gemisch aus solchen Polyolen

15

miteinander umgesetzt werden, wobei die Carbonsäurekomponente ((i) + (ii) + (iii)) und die Polyolkomponente ((iv) + (v)) in einem molaren Verhältnis von 4 : 3 bis 8 : 7 eingesetzt werden, das molare Verhältnis zwischen ((i) + (ii) und (iii) 50 : 50 bis 100 : 0, vorzugsweise
 20 75 : 25 beträgt und das molare Verhältnis zwischen (iv) und (v) 40 : 60 bis 100 : 0, vorzugsweise 60 : 40 bis 100 : 0 beträgt und das entstandene Reaktionsprodukt wenigstens teilweise neutralisiert wird.

25

Die mit den erfindungsgemäßen Lacken hergestellten Füller- bzw. Steinschlagzwischengrundschichten zeichnen sich durch eine sehr gute Steinschlagbeständigkeit (insbesondere bei tiefen Temperaturen), hohe Elastizität, gute Haftung nach Schweißwasserbelastung und gute
 30 Schleiffähigkeit aus. Die erfindungsgemäßen Lacke eignen sich außerdem überraschenderweise sehr gut zur Herstellung von Grundierungen auf Aluminium.

35

Die Komponente (A) kann aus (a), (b), (c) und gegebenenfalls (d) nach den dem Fachmann gut bekannten Methoden der Polyurethanchemie hergestellt werden (vgl. z.B. US-PS-4,719,132, DE-OS-36 28 124, EP-A-89 497, EP-A-256 540 und WO 87/03829). Als Komponente (a) können

1 g sättigte und ung sättigte Polyester- und/oder Polyeth
 5 rpolyol , insbesondere Polyester- und/oder Polyeth
 rdiole mit einem zahlenmittl r n Molekularg wicht
 von 400 bis 5000 eingesetzt werden. Geeignete Polyether-
 diole sind z.B. Polyetherdiole der allgemeinen Formel

$$H(-O-(CHR^1)_n-)_mOH$$
, wobei R^1 = Wasserstoff oder
 ein niedriger, gegebenenfalls substituierter Alkylrest
 ist, $n = 2$ bis 6 , bevorzugt 3 bis 4 und $m = 2$ bis 100 ,
 10 bevorzugt 5 bis 50 ist. Als Beispiele werden lineare
 oder verzweigte Polyetherdiole, wie Poly(oxyethylen)gly-
 kole, Poly(oxypropylen)glykole und Poly(oxybutylen)gly-
 kole genannt. Die ausgewählten Polyetherdiole sollen
 keine übermäßigen Mengen an Ethergruppen einbringen,
 15 weil sonst die gebildeten Polymere in Wasser anquellen.
 Die bevorzugten Polyetherdiole sind Poly(oxypropylen)-
 glykole im Molmassenbereich M_n von 400 bis 3000 .
 Polyesterdiole werden durch Veresterung von organischen
 Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit organischen Di-
 20 olen hergestellt oder leiten sich von einer Hydroxycar-
 bonsäure oder einem Lacton ab. Um verzweigte Polyester-
 polyole herzustellen, können in geringem Umfang Polyole
 oder Polycarbonsäure mit einer höheren Wertigkeit einge-
 setzt werden. Die Dicarbonsäuren und Diolen können line-
 25 are oder verzweigte aliphatische, cycloaliphatische oder
 aromatische Dicarbonsäuren oder Diolen sein.
 Die zur Herstellung der Polyester verwendeten Diolen be-
 stehen beispielsweise aus Alkylenglykolen, wie Ethylen-
 glykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Butandiol-1,4,
 30 Hexandiol-1,6, Neopentylglykol und anderen Diolen, wie
 Dimethylolcyclohexan. Es können jedoch auch kleine Men-
 gen an Polyolen, wie Trimethylolpropan, Glycerin, Penta-
 erythrit, zugesetzt werden. Die Säurekomponente des Po-
 lyesters besteht in erster Linie aus niedermolekularen
 35 Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit 2 bis 30 , be-
 vorzugt 4 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül. Geeignete
 Säuren sind beispielsweise o-Phthalsäure, Isophthalsäu-
 re, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Cyclohexan-

1 dicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure,
 5 re, Sebazinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Glutarsäure,
 Hexachlorh ptandicarbonsäure, Tetrachlorphthalsäure
 und/oder dimerisierte Fettsäuren. Anstatt 11 dieser Säuren
 können auch ihre Anhydride, soweit diese existieren,
 verwendet werden. Bei der Bildung von Polyesterpolyolen
 können auch kleinere Mengen an Carbonsäuren mit 3 oder
 10 mehr Carboxylgruppen, beispielsweise Trimellithsäurean-
 hydrid oder das Addukt von Maleinsäureanhydrid an unge-
 sättigte Fettsäuren anwesend sein.

Es können auch Polyesterdiole eingesetzt werden, die
 durch Umsetzung eines Lactons mit einem Diol erhalten
 15 werden. Sie zeichnen sich durch die Gegenwart von end-
 ständigen Hydroxylgruppen und wiederkehrenden Polyester-
 anteilen der Formel $(-\text{CO}-(\text{CHR}^2)_n-\text{CH}_2-\text{O})$ aus.
 Hierbei ist n bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent
 20 R^2 Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxy-
 Rest.
 Kein Substituent enthält mehr als 12 Kohlenstoffatome.
 Die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome im Substituenten
 übersteigt 12 pro Lactonring nicht. Beispiele hierfür
 sind Hydroxycapronsäure, Hydroxybuttersäure, Hydroxyde-
 25 cansäure und/oder Hydroxystearinsäure.

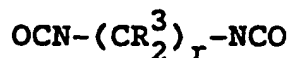
Für die Herstellung der Polyesterdiole wird das unsub-
 stituierte ϵ -Caprolacton, bei dem n den Wert 4 hat und
 alle R-Substituenten Wasserstoff sind, bevorzugt. Die
 30 Umsetzung mit Lacton wird durch niedermolekulare Poly-
 ole, wie Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol,
 Dimethylolcyclohexan gestartet. Es können jedoch auch
 andere Reaktionskomponenten, wie Ethylendiamin, Alkyldi-
 alkanolamine oder auch Harnstoff mit Caprolacton umge-
 35 setzt werden.

1

Als höhermolekular Diol eignen sich auch Polylactam-
 5 diole, die durch R aktion von beispielsweise ϵ -Caprolac-
 tam mit niedermolekularen Diolen hergestellt werden.

Als Komponente (b) können aliphatische und/oder cyclo-
 aliphatische und/oder aromatische Polyisocyanate einge-
 10 setzt werden. Als Beispiele für aromatische Polyisocya-
 nate werden Phenylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat,
 Xylylendiisocyanat, Biphenylendiisocyanat, Naphtylendi-
 isocyanat und Diphenylmethandiisocyanat genannt.

Aufgrund ihrer guten Beständigkeit gegenüber ultravio-
 15 lettem Licht ergeben (cyclo)aliphatische Polyisocyanate
 Produkte mit geringer Vergilbungsneigung. Beispiele
 hierfür sind Isophorondiisocyanat, Cyclopentylendiiso-
 cyanat, sowie Hydrierungsprodukte der aromatischen Di-
 isocyanate wie Cyclohexylendiisocyanat, Methylcyclo-
 20 hexylendiisocyanat und Dicyclohexylmethandiisocyanat.
 Aliphatische Diisocyanate sind Verbindungen der Formel



25 worin r eine ganze Zahl von 2 bis 20, insbesondere 6 bis
 8 ist und R^3 , das gleich oder verschieden sein kann,
 Wasserstoff oder einen niedrigen Alkylrest mit 1 bis 8
 C-Atomen, vorzugsweise 1 oder 2 C-Atomen darstellt. Bei-
 30 spiele hierfür sind Trimethylendiisocyanat, Tetramethy-
 lendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylen-
 diisocyanat, Propylendiisocyanat, Ethylethylendiisocya-
 nat, Dimethylethylendiisocyanat, Methyltrimethylendi-
 isocyanat und Trimethylhexandiisocyanat. Besonders be-
 vorzugt werden als Diisocyanate Isophorondiisocyanat und
 35 Dicyclohexylmethandiisocyanat.

1

Di Komponent (b) muß hinsichtlich der Funktionalität
der Polyisocyanat so zusammengesetzt sein, daß kein
5 vernetztes Polyurethanharz erhalten wird. Die Komponente
(b) kann neben Diisocyanaten auch einen Anteil an Poly-
isocyanaten mit Funktionalitäten über zwei - wie z.B.
Triisocyanate - enthalten.

10 Als Triisocyanate haben sich Produkte bewährt, die durch
Trimerisation oder Oligomerisation von Diisocyanaten
oder durch Reaktion von Diisocyanaten mit polyfunk-
tionellen OH- oder NH-Gruppen enthaltenden Verbindungen
entstehen. Hierzu gehören beispielsweise das Biuret von
15 Hexamethyldiisocyanat und Wasser, das Isocyanurat des
Hexamethyldiisocyanats oder das Addukt von Isophoron-
diisocyanat an Trimethylolpropan. Die mittlere Funktio-
nalität kann gegebenenfalls durch Zusatz von Monoiso-
cyanaten gesenkt werden. Beispiele für solche kettenab-
20 brechenden Monoisocyanate sind Phenylisocyanat, Cyclohe-
xylisocyanat und Stearylisocyanat.

Um die Wasserverdünnbarkeit der eingesetzten Poly-
urethanharze zu gewährleisten, müssen zur Anionenbildung
25 befähigten Gruppen in die Polyurethanmoleküle eingebaut
werden. Die zur Anionenbildung befähigten Gruppen sorgen
nach ihrer Neutralisation dafür, daß das Polyurethanharz
in Wasser stabil dispergiert werden kann. Das Poly-
urethanharz (A) soll eine Säurezahl von 10 bis 60, vor-
30 zugsweise 20 bis 35 aufweisen. Aus der Säurezahl kann
die in die Polyurethanmoleküle einzuführende Menge an
zur Anionenbildung befähigten Gruppen berechnet werden.

Die Einführung von zur Anionenbildung befähigten Gruppen
35 in die Polyurethanmoleküle erfolgt über den Einbau von
Verbindung n (c) in die Polyurethanmoleküle, die minde-
stens ein gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und eine
zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül enthalten.

1

Als Komponent (c) werden vorzugsweise Verbindungen eingesetzt, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen im Molekül enthalten. Geeignete gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen sowie primäre und/oder sekundäre Aminogruppen. Geeignete zur Anionenbildung befähigte Gruppen sind Carboxyl-, Sulfonsäure- und/oder Phosphonsäuregruppen, wobei Carboxylgruppen bevorzugt sind. Als Komponente (c) können beispielsweise Alkansäuren mit zwei Substituenten an α -ständigen Kohlenstoffatomen eingesetzt werden. Der Substituent kann eine Hydroxylgruppe, eine Alkylgruppe oder bevorzugt eine Alkylolgruppe sein. Diese Alkansäuren haben mindestens eine, im allgemeinen 1 bis 3 Carboxylgruppen im Molekül. Sie haben zwei bis etwa 25, vorzugsweise 3 bis 10 Kohlenstoffatome. Beispiele für die Komponente (c) sind Dihydroxypropionsäure, Dihydroxybernsteinsäure und Dihydroxybenzoesäure. Eine besonders bevorzugte Gruppe von Alkansäuren sind die α,α -Dimethylolalkansäuren der allgemeinen Formel $R^4-C(CH_2OH)_2COOH$, wobei R^4 für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen steht.

25

Beispiele für solche Verbindungen sind 2,2-Dimethylol-essigsäure, 2,2-Dimethylolpropionsäure, 2,2-Dimethylolbuttersäure und 2,2-Dimethylolpentansäure. Die bevorzugte Dihydroxyalkansäure ist 2,2-Dimethylolpropionsäure. Aminogruppenhaltige Verbindungen sind beispielsweise α,β -Diaminovaleriansäure, 3,4-Diaminobenzoessäure, 2,4-Diaminotoluolsulfonsäure und 2,4-Diamino-diphenyl-ethersulfonsäure.

35

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyurethanharze (A) können gegebenenfalls unter Mitverwendung von Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthaltenden organischen Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 40 bis 400,

1

oder einem G misch aus solchen Verbindungen hergestellt werden (Komponente (d)). Der Einsatz der Komponente (d) führt zur molekulargewichtserhöhung der Polyurethanharz. Als Komponente (d) können beispielsweise Polyole mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen je Molekül, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,2-Butylenglykol, 1,6-Hexandiol, Trimethylolpropan, Ricinusöl oder hydriertes Ricinusöl, Di-trimethylolpropanether, Pentaerythrit, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Bisphenol A, Bisphenol F, Neopentylglykol, Hydroxyphosphorsäureneopentylglykolester, hydroxyethyliertes oder hydroxypropyliertes Bisphenol A, hydriertes Bisphenol A und deren Mischungen eingesetzt werden.

Die Polyole werden im allgemeinen in Mengen von bis zu 30 Gewichtsprozent, vorzugsweise 2 bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf die eingesetzte Menge an Komponenten (a) und (d) eingesetzt. Als Komponente (d) können auch Di- und/oder Polyamine mit primären und/oder sekundären Aminogruppen eingesetzt werden. Polyamine sind im wesentlichen Alkylen-Polyamine mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise etwa 2 bis 15 Kohlenstoffatomen. Sie können Substituenten tragen, die keine mit Isocyanat-Gruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome haben. Beispiele sind Polyamine mit linearer oder verzweigter aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Struktur und wenigstens zwei primären Aminogruppen. Als Diamine sind zu nennen Hydrazin, Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Butylendiamin, Piperazin, 1,4-Cyclohexyldimethylamin, Hexamethylendiamin-1,6, Trimethylhexamethylendiamin, Menthandiamin, Isophorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan und Aminoethylethanolamin. Bevorzugte Diamine sind Hydrazin, Alkyl- oder Cycloalkyldiamine, wie Propylendiamin und 1-Amino-3-aminomethyl-2,5,5-trimethylcyclohexan. Es können auch Polyamine als Komponente (d) eingesetzt werden, die mehr als zwei Aminogruppen

1

im Mol kü l enthalten. In diesen Fällen ist jedoch z.B. durch Mitv rwendung von Monoaminen darauf zu acht n, daß k ine vernetzten Polyur thanharze rhalt n werd n.

5

Solche brauchbaren Polyamine sind Diethylentriamin, Triethylentetramin, Dipropylentriamin und Dibutylentriamin. Als Beispiel für ein Monoamin wird Ethylhexylamin genannt.

10

Die Herstellung der Komponente (A) gehört zum Stand der Technik und wird z.B. in der US-PS-4,719,132, DE-OS-3628124, EP-A-89497, EP-A-256540 und WO 87/03829 ausführlich beschrieben.

15

Die Komponente (B) ist ein wasserverdünnbares Polyesterharz mit einer Säurezahl von 20 bis 100, vorzugsweise 25 bis 45 und einer Hydroxylzahl von 40 bis 150, vorzugsweise 50 bis 80 und ist herstellbar, indem

20

(i) eine organische Verbindung mit mindestens drei funktionellen Gruppen, wobei mindestens eine der funktionellen Gruppen eine Carboxylgruppe sein muß und die übrigen funktionellen Gruppen Hydroxyl- und/oder Amino- und/oder Carboxyl- und/oder Säureanhydridgruppen sein können, wobei für eine Säureanhydridgruppe zwei funktionelle Gruppen gezählt werden oder Gemische aus solchen organischen Verbindungen

25

30

(ii) eine cyclische Dicarbonsäure oder ein Gemisch aus cyclischen Dicarbonsäuren

(iii) gegebenenfalls eine aliphatische Dicarbonsäure oder ein Gemisch aus aliphatischen Dicarbonsäuren

35

1

(iv) ein Polyol, bei dem mindestens ein α -C-Atom ein sekundäres oder tertiäres C-Atom oder ein Glied in einem kohlenstoffhaltigen Ringsystem ist oder ein Gemisch aus solchen Polyolen und

5

(v) gegebenenfalls ein von (iv) verschiedenes Polyol, oder ein Gemisch aus solchen Polyolen,

10

miteinander umgesetzt werden, wobei die Carbonsäurekomponente ((i) + (ii) + (iii)) und die Polyolkomponente ((iv) + (v)) in einem molaren Verhältnis von 4 : 3 bis 8 : 7 eingesetzt werden, das molare Verhältnis zwischen (i) + (ii) und (iii) 50 : 50 bis 100 : 0, vorzugsweise 75 : 25 beträgt und das molare Verhältnis zwischen (iv) und (v) 40 : 60 bis 100 : 0, vorzugsweise 60 : 40 bis 100 : 0 beträgt und das entstandene Reaktionsprodukt wenigstens teilweise neutralisiert wird.

15

20

Die Umsetzung der Komponenten (i), (ii), (iii), (iv) und (v) erfolgt nach allgemein gut bekannten Methoden der Polyesterchemie. Die Reaktionstemperatur sollte zweckmäßigerweise bei 140 bis 240, vorzugsweise 180 bis 220°C liegen. In manchen Fällen kann es zweckmäßig sein, die Veresterungsreaktion zu katalysieren. Beispiele für brauchbare Katalysatoren sind Tetrabutyltitanat, Zinkoctoat, Zinnoctoat, Dibutylzinnoxid, organische Salze des Dibutylzinnoxids usw..

25

30

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyesterharze werden hergestellt, indem die Carbonsäurekomponente und die Polyolkomponente in einem molaren Verhältnis von 4 : 3 bis 8 : 7, die Komponenten (i) + (ii) und (iii) in einem molaren Verhältnis von 50 : 50 bis 100 : 0, vorzugsweise 75 : 25 und die Komponenten (iv) und (v) in einem molaren Verhältnis von 40 : 60 bis 100 : 0, vorzugsweise 60 : 40 bis 100 : 0 eingesetzt werden. Die Carbonsäure-

35

1

komponent besteht aus den Komponenten (i), (ii) und gegebenenfalls (iii). Die Polyolkomponente besteht aus der Komponente (iv) und gegebenenfalls (v). (i) + (ii) steht für die Summe aus eingesetzter Menge an Komponente (i) und eingesetzter Menge an Komponente (ii). Analoges gilt für (i) + (ii) + (iii) und (iv) + (v).

Die Komponente (i) darf nur in solchen Mengen eingesetzt werden, daß keine gelierten Polyesterharze erhalten werden. Die Menge an einzusetzender Komponente (i) kann aus der zu erreichenden Säurezahl leicht errechnet werden, wobei postuliert wird, daß die freien Carboxylgruppen aus der Komponente (i) stammen. Die Tatsache, daß nicht alle freien Carboxylgruppen aus der Komponente (i) stammen müssen, ist bei der Berechnung der Menge an einzusetzender Komponente (i) zu ignorieren.

Als Komponente (i) können beispielsweise Polycarbonsäuren wie z.B. Tetracarbonsäuren und Tricarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren wie z.B. Monohydroxydicarbonsäuren und Dihydroxymonocarbonsäuren, Aminosäuren und die Anhydride dieser Säuren eingesetzt werden. Als Beispiele werden genannt: Trimesinsäure (Benzol-1,3,5-tricarbonsäure), Trimellithsäure, Pyromellithsäure, Glycerinsäure, Äpfelsäure, Dimethylolpropionsäure, Weinsäure, Zitronensäure und die Anhydride dieser Säuren. Addukte von Maleinsäureanhydrid an ungesättigte Fettsäuren und ungesättigte Harzsäuren können auch als (i) Komponente eingesetzt werden. Als Komponente (i) wird vorzugsweise Trimellithsäure, Trimellithsäureanhydrid, Pyromellithsäure oder Pyromellithsäureanhydrid eingesetzt. Als Komponente (i) können selbstverständlich auch Mischungen aus den oben genannten Säuren eingesetzt werden. Als Komponente (ii) kann prinzipiell jede cycloaliphatische oder aromatische Dicarbonsäure mit 5 bis 30, vorzugsweise 6 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül oder ein Anhydrid dieser Dicarbonsäure oder in Gemisch aus diesen Dicarbonsäuren

1

bzw. deren Anhydrid eingesetzt werden. Als Beispiel für einsetzbar Dicarbonsäuren werden Isophthalsäure, Terephthalsäure, Orthophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, 1,4 Cyclohexandicarbonsäure, Dicyclopentadiendicarbonsäure und Endomethylen-tetrahydrophthalsäure sowie deren Anhydride genannt. Als Komponente (ii) werden vorzugsweise Isophthalsäure, Terephthalsäure, Orthophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, deren Anhydride oder Gemische aus diesen Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden eingesetzt.

Als Komponente (iii) kann prinzipiell jede lineare oder verzweigte aliphatische Dicarbonsäure mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen im Molekül oder ein Anhydrid dieser Dicarbonsäuren oder ein Gemisch aus diesen Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden eingesetzt werden. Als Beispiele für einsetzbare aliphatische Dicarbonsäuren werden Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und dimerisierte Fettsäuren sowie deren Anhydride genannt. Als Komponente (iii) werden vorzugsweise Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Bernsteinsäure, dimerisierte Fettsäuren, deren Anhydride oder Gemische aus diesen Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden eingesetzt.

Als Komponente (iv) kann prinzipiell jedes Polyol mit 4 bis 40, vorzugsweise 5 bis 12 Kohlenstoffatomen im Molekül eingesetzt werden, bei dem mindestens ein α -C-Atom ein sekundäres oder tertiäres C-Atom oder ein Glied in einem kohlenstoffhaltigen Ringsystem ist. Es können auch Gemische solcher Polyole eingesetzt werden. Als (iv) Komponente sind beispielsweise Verbindungen einsetzbar, die mindestens ein Molekülfragment der allgemeinen Formel $-C(R^1R^2)-CH_2OH$ enthält, wobei R^1 und R^2 für aliphatisch, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20, vorzugsweise

1

1 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen. Als Beispiele für
solche Verbindungen werden Neopentylglykol, Trimethylol-
propan, Trimethylolethan, 2-Methyl-2-propylpropandiol
5 1,3, 2-Ethyl-2-butylpropandiol 1,3, 2-Ethyl-2-phenylpro-
pandiol 1,3, 2,2,4 Trimethylpentandiol 1,5, 2,2,5 Tri-
methylhexandiol 1,6 und Hydroxypivalinsäureneopentylgly-
colester genannt. Als Beispiel für eine Verbindung in
der mindestens ein α -C-Atom Glied in einem kohlenstoff-
10 haltigen Ringsystem ist wird Dimethylolcyclohexan ge-
nannt. Als Komponente (iv) werden vorzugsweise Neopen-
tylglykol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, Di-
methylolethanolcyclohexan und 2-Ethyl-2-butylpropandiol 1,3
eingesetzt.

15

Als Komponente (v) können prinzipiell alle von (iv) ver-
schiedenen Polyole mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen im Mo-
lekül, sowie Mischungen solcher Polyole eingesetzt wer-
den. Als Beispiele für geeignete Polyole werden Ethylen-
20 glykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Butandiol 1,4,
Hexandiol 1,6, Diethylenglykol und Dipropylenglykol ge-
nannt.

Zur Neutralisation der Komponenten (A) und (B) können
25 Ammoniak und/oder Amine (insbesondere Alkylamine), Ami-
noalkohole und cyclische Amine, wie Di- und Triethyl-
amin, Dimethylaminoethanolamin, Diisopropanolamin,
Morpholin, N-Alkylmorpholin, eingesetzt werden. Für die
Neutralisation werden leicht flüchtige Amine bevorzugt.

30

Die Komponente (C) ist ein Aminoplastharz. Derartige
Harze sind dem Fachmann gut bekannt und werden von vie-
len Firmen als Verkaufsprodukte angeboten. Aminoplast-
35 harze sind Kondensationsprodukte aus Aldehyden, insbe-
sondere Formaldehyd und beispielsweise Harnstoff, Mela-
min, Guanamin und Benzoguanamin. Die Aminoplastharze
enthalten Alkohol-, vorzugsweise Methylolethanolgruppen, die in

1

der Reg 1 teilweise oder b vorzugt vollständig mit Alko-
holen vereth rt sind. Als Komponent (C) w rden vorzugs-
w ise wasserverdünnbare Aminoplastharze, insb sondere
5 wasserverdünnbar M lamin-Formaldehydharze eing setzt.

Die erfindungsgemäßen Lacke können neben der erfindungs-
gemäßen Kombination aus (A), (B) und (C) alle beliebigen
in der Lacktechnologie an sich bekannten Hilfs- und Zu-
satzmittel, wie organische Lösemittel, Pigmente, Füll-
10 stoffe, Verlaufshilfsmittel usw., enthalten. Der Fach-
mann kann mit Hilfe der erfindungsgemäßen Kombination
aus (A), (B) und (C) mit Hilfe seines Fachwissens pro-
blemlos wäßrige Einbrennlacke formulieren, die als
15 Steinschlagzwischengrund und/oder als Füller eingesetzt
werden können. Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Kombi-
nation aus (A), (B) und (C) können aber auch wäßrige
Lacke hergestellt werden, die für andere Anwendungs-
zwecke geeignet sind.

20

Die erfindungsgemäßen Lacke können nach an sich bekann-
ten Methoden, beispielsweise durch Spritzen, Streichen,
Tauchen, Fluten, Rakeln oder Walzen auf beliebige Sub-
strate, wie z.B. Metalle, Kunststoffe, Holz oder Glas,
25 appliziert werden. Die zu lackierenden Substrate können
mit geeigneten Grundierungen versehen sein.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher er-
läutert. Alle Angaben über Teile und Prozentsätze sind
30 Gewichtsangaben, falls nicht ausdrücklich etwas anderes
festgestellt wird.

1. Herstellung erfindungsgemäß eingesetzter Poly-
urethanharze

35

1

1.1 Polyurethandispersion I

5 796 g eines hydroxylterminierten Polyesters (Säurezahl 5
mg KOH/g) auf Basis Neopentylglykol (1,00 mol), Hexan-
diol-1,6 (1,89 mol) und Adipinsäure (1,93 mol) werden
zusammen mit 113,9 g Dimethylolpropionsäure, 742,5 g
10 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan und 1101,8 g Methyl-
ethylketon unter Rühren auf 82°C erhitzt. Bei einem
NCO-Gehalt, bezogen auf Reaktionsmischung von 1,44 %,
werden 76,0 g Trimethylolpropan zugegeben. Diese Reak-
tionslösung wird so lange bei 82°C gehalten, bis ein
NCO-Gehalt von 0,0 % erreicht ist oder die Viskosität
15 (Platte/Kegel-Viskosimeter) einer Probe (1 : 1 verdünnt
mit N-Methylpyrrolidon) größer als 11 dPas ist. Zur Be-
seitigung eventuell vorhandener Rest-NCO-Gruppen wird
nach Zugabe von 12 g Ethanol eine Stunde bei 82°C ge-
halten. Anschließend versetzt man mit 66,1 g Dimethyletha-
20 nolamin und dispergiert in 3555 g deionisiertem Wasser.
Nach dem Entfernen des Methylethylketons durch Vakuumde-
stillation wird mit 138,3 g Butyldiglykol versetzt und
filtriert. Die resultierende feinteilige Dispersion
weist einen nichtflüchtigen Anteil von 30 % und einen
25 pH-Wert von 7.5 auf.

1.2 Polyurethandispersion II

Analog der Vorschrift zur Herstellung der Polyurethan-
30 dispersion I werden folgende Komponenten eingesetzt:
1250 g eines Polyesters (Säurezahl 5 mg KOH/g) auf Basis
Adipinsäure (1,00 mol), Tetrahydrophthalsäureanhydrid
(1,00 mol), Hexandiol-1,6 (1,08 mol) und Neopentylglykol
(1,30 mol), 140,4 g Dimethylolpropionsäure, 55,5 g Neo-
35 pentylglykol, 547,0 g 2,4-Toluylendiisocyanat/2,6-To-
luylendiisocyanat (80 : 20), 1.330 g Methylethylketon,
105,0 g Trimethylolpropan (bei einem NCO-Gehalt von 1,33
%, bezogen auf Reaktionslösung), 14,4 g Ethanol, 82,5 g

1

Dimethylethanolamin, 4.895,1 g deionisiertes Wasser und 167,8 g Butyldiglykol. Die resultierende Polyurethandispersion weist nach dem Entfernen des Methyl-ethylketons einen nichtflüchtigen Anteil von 30 % und einen pH-Wert von 7,6 auf.

5

1.3 Polyurethandispersion III

10

Analog der Vorschrift zur Herstellung der Polyurethandispersion I werden folgende Komponenten eingesetzt: 541,4 g eines Polyesters (Säurezahl 3,5 mg KOH/g) auf Basis einer polymeren technischen Fettsäure (Dimerengehalt mindestens 98 Gew.-%, Trimerengehalt höchstens 2%-Gew.) (1,00 mol), Isophthalsäure (1,01 mol) und Hexandiol-1,6 (2,64 mol), 44,2 g Dimethylolpropionsäure, 7,2 g Neopentylglykol, 202,8 g Isophorondiisocyanat, 399,4 g Methyl-ethylketon, 24,9 g Trimethylolpropan (bei einem NCO-Gehalt von 1,10 % bezogen auf Reaktionslösung), 5,7 g Ethanol, 24,6 g Dimethylethanolamin, 1.914,5 g deionisiertes Wasser und 65,6 g Butyldiglykol. Es resultiert eine Polyurethandispersion mit einem nichtflüchtigen Anteil von 30 % und einem pH-Wert von 8.0.

15

20

25

1.4 Polyurethandispersion IV

Analog der Vorschrift zur Herstellung der Polyurethandispersion I werden folgende Komponenten eingesetzt: 1.210,9 g Polyester (siehe Beispiel Polyurethandispersion I), 195,3 g Dimethylolpropionsäure, 1.145,4 g 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan, 1700 g Methyl-ethylketon. Anstelle von Trimethylolpropan werden bei einem NCO-Gehalt von 1,44 %, bezogen auf Reaktionsgemisch, 403 g Methyl-ethylketon und 1.705,4 g eines Polyesters (Säurezahl 30,5 mg KOH/g) auf Basis von Neopentylglykol (1,25 mol), Hexandiol-1,6 (1,00 mol), Trimethylolpropan (2,25 mol), Tetrahydrophthalsäure (2,50 mol) und Adipinsäure (1,75 mol) zugabe. Sobald

30

35

1

keine freien NCO-Gruppen mehr nachweisbar sind, wird mit 170,0 g Dimethylethanolamin neutralisiert, in 9.933,0 g deionisiertem Wasser dispergiert, im Vakuum das Methyl-
 5 ethylketon abdestilliert und mit 340,6 g Butyldiglykol versetzt.

Die feinteilige Dispersion hat einen nichtflüchtigen Anteil von 30 % und einen pH-Wert von 8,0.

10

2. Herstellung erfindungsgemäß eingesetzter Polyesterharze

2.1 Polyesterharz I

15 In einen 2 l Reaktionsbehälter mit indirekter Beheizung über einen Ölumlaufthermostat, ausgestattet mit einem Ankerrührer und einem Rührmotor mit einem Stufengetriebe, einer Füllkörperkolonne, einem Kondensator und einer Destillatvorlage und Temperaturmessung im Reaktor und am
 20 Kolonnenkopf werden 290,6 g Dipropylenglykol, 236,0 g 2,2-Dimethylpropandiol-1,3 und 415,4 g Isophthalsäure eingewogen und schnell auf 170°C aufgeheizt. Die Temperatur wird dann innerhalb von 7 Stunden auf 220°C so gesteigert, daß die Kolonnenkopftemperatur 103°C nicht
 25 übersteigt. Es wird dann bei 220°C verestert bis eine Säurezahl von 10,3 und eine Viskosität (gemessen im ICI-Platte/Kegel-Viskosimeter bei 23°C an einer Lösung des Polyesters 60 %ig in 2-Butoxyethanol) von 125 mPa.s erreicht sind. Es wird dann auf 150°C abgekühlt und
 30 160,1 g Trimellithsäureanhydrid zugegeben und wieder vorsichtig auf 180°C aufgeheizt. Es wird verestert bis zu einer Säurezahl von 54,3 und einer Viskosität (gemessen im ICI-Platte/Kegel-Viskosimeter bei 23°C an einer Lösung des Polyesters 50 %ig in 2-Butoxyethanol) von
 35 185 mPa.s. Es wird dann stark abgekühlt und unter 140°C mit 111,1 g 2-Butoxyethanol angelöst und mit 68,9 g 2-(N,N-Dimethylamino)-ethanol teils neutralisiert und weiter auf 90°C g kühlt. Die Lösung wird dann in ein Rühr-

1

g fäß abg lassen und mit vier Portionen deionisi rtem
Wass r auf ein n Gehalt an nichtflüchtiger Substanz (g -
m ssen an einer Probe von ca. 1 g und einer Abdunstung
5 von 60 min. b i 130°C in in m Umlufttrockenschrank) von
40,0 % verdünnt. Es resultiert eine kolloidale Lösung
mit 0,65 meq an Base, berechnet auf 100 g Substanz.

10

2.2 Polyesterharz II

15

20

25

30

In der oben beschriebenen Apparatur werden eingewogen
498,0 g 2,2-Dimethylpropandiol-1,3, 203,0 g Tetrahy-
drophthalsäureanhydrid und 181,0 g Isophthalsäure. Es
wird verfahren wie bei der Herstellung von Polyesterharz
I und verestert auf eine Säurezahl von 17,7 und eine
Viskosität (gemessen im ICI-Platte/Kegel-Viskosimeter
bei 23°C an einer Lösung des Polyesters 60 %ig in 2-Bu-
toxyethanol) von 115 mPa.s. Es wird abgekühlt wie bei
der Herstellung von Polyesterharz I und es werden 228,0
g Trimellithsäureanhydrid zugegeben, erneut aufgeheizt
und verestert bis zu einer Säurezahl von 57,3 und einer
Viskosität (gemessen im ICI-Platte/Kegel-Viskosimeter
bei 23°C an einer Lösung des Polyesters 60 %ig in 2-Bu-
toxyethanol) von 1760 mPa.s. Es wird mit 120 g 2-Butoxy-
ethanol angelöst, wie bei der Herstellung des Polyester-
harzes I mit 55,0 g 2-(N,N-Dimethylamino)-ethanol neu-
tralisiert und mit deionisiertem Wasser und weiterem
2-(N,N-Dimethylamino)-ethanol auf einen pH-Wert von 7,20
und einen Gehalt an nichtflüchtiger Substanz von 40,0 %
eingestellt.

2.3 Polyesterharz III

35

Es wird verfahren wie bei der Herstellung des Polyester-
harz s I. Für di rste Reaktionsstufe werden ingewo-
gen: 203,9 g 2,2-Dimethylpropandiol-1,3 und 400,0 g ei-
nes Esters aus 2,2-Dim thylpropandiol-1,3 und 2,2-Di-
methyl-3-hydroxipropionsäur und 325,5 g Isophthalsäure.

1
 Es wird auf eine Säurezahl von 13,3 und eine Viskosität
 (gemessen im ICI-Platte/Kegel-Viskosimeter bei 23° an i-
 5 ner Lösung des Polyesters 60 %ig in 2-Butoxyethanol) von
 110 mPa.s gekocht. Die Zugabe von Trimellithsäureanhydrid
 beträgt 161,4 g. Es wird in der zweiten Reaktions-
 stufe verestert auf eine Säurezahl von 32,6 und eine
 Viskosität (gemessen im ICI-Platte/Kegelviskosimeter bei
 10 23°C an einer Lösung des Polyesters 50 %ig in 2-Butoxy-
 ethanol) von 250 mPa.s. Es wird abgekühlt und mit
 2-(2-Butoxy-ethoxy)-ethanol auf einen Anteil an nicht-
 flüchtiger Substanz von 85,0 % angelöst, dann werden mit
 2-(N,N-Dimethylamino)-ethanol 80 % der aus der Säurezahl
 15 zu berechnenden Carboxylgruppen neutralisiert und
 schließlich wird, wie oben beschrieben, mit Wasser auf
 einen Gehalt an nichtflüchtiger Substanz von 40,0 % ver-
 dünnt.

3. Herstellung erfindungsgemäßer Lacke

20
 Gemäß den in Tabelle 1 angegebenen Gewichtsteilen werden
 die oben beschriebenen wäßrigen Polyesterdispersionen
 mit entionisiertem Wasser, mit einer Lösung eines han-
 delsüblichen Antischaummittels auf Basis eines unge-
 25 sättigten verzweigten Diols, gelöst in Ethylenglykol,
 sowie N,N-Dimethylethanolamin versetzt und mit nachbe-
 handeltem Titandioxid vom Rutiltyp und handelsüblichem,
 feinteiligen Bariumsulfat, oberflächenbehandeltem Talkum
 und einem handelsüblichen Flammrußangepastet. Diese
 30 Mischungen werden in eine diskontinuierliche Laborsand-
 mühle gefüllt und dispergiert, bis eine Feinheit von
 max. 12 µm im Grindometer nach Hegmann erreicht ist.
 Aus den Dispergiermischungen werden dann unter Zusatz
 der oben beschriebenen Polyurethandispersionen, niedrig
 35 mol kular m, mit Methanol hochverthertem Melaminharz,
 einem handelsüblichen Verdünnungsmittel auf Basis eines
 wasserverdünnbaren Acrylatharzes, Glykolethern und wei-
 terem deionisiertem Wasser nach allgemein bekannten

1

Methoden der erfindungsgemäßen Lacke 1 bis 7 erhalten
(vgl. Tabelle 1).

5

Tabelle 1

10

Lack

	1	2	3	4	5	6	7
Polyester I	17,5	17,5	17,5	17,5	-	-	17,5
Polyester II	-	-	-	-	17,5	-	-
15 Polyester III	-	-	-	-	-	17,5	-
deionisiertes Wasser	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	3,5
N,N,-Dimethylethanolamin	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Titandioxid	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
Bariumsulfat	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
20 Talkum 1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	
Flammruß 0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	
Antischaummittel	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Dispergiermischung	47,7	47,7	47,7	47,7	47,7	47,7	46,7
25 Polyurethandispersion I	46,7	-	-	-	46,7	46,7	46,7
Polyurethandispersion II	-	46,7	-	-	-	-	-
Polyurethandispersion III	-	-	46,7	-	-	-	-
Polyurethandispersion IV	-	-	-	46,7	-	-	-
30 Melaminharz (Cymel 301) ⁽¹⁾	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,8
Butyldiglykol	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	-
Butylglykol	-	-	-	-	-	-	1,8
Verlaufsmittel	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
deionisiertes Wasser	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
35	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

1) Handelsprodukt der American Cyanamid Company

1

4. Applikation der erfindungsgemäßen Lacke als Füller

5

Die Lacke 1 bis 6 wurden mit deionisiertem Wasser auf eine Viskosität von 25 s, gemessen im Auslaufbecher nach DIN 4 bei 20°C, eingestellt und mit einer Fließbecherpistole (Düsenöffnung 1,2 mm; Luftdruck 4,5 bar) in zwei Kreuzgängen mit 1 Minute Zwischenablüftzeit auf mit einem Elektrotacklack gemäß Beispiel 6 der DE-OS-2701002 beschichtete phosphatierte Stahlbleche gespritzt. Die Applikation erfolgte bei einer Lufttemperatur von 23°C und einer relativen Luftfeuchte von 60 %. Die gespritzten Tafeln wurden 10 min bei 23°C und anschließend 10 min. bei 80°C in einem Umluftofen abgelüftet und dann 20 min bei 160°C in einem Umluftofen eingebrannt, abgekühlt und beurteilt. Die erhaltenen Lackierungen zeigten einen sehr guten Verlauf, deckten die Struktur der Elektrotacklackierung sehr gut ab und zeigten eine gute Zwischenhaftung zur Elektrotacklackgrundierung. Die Lacke wurden auch elektrostatisch appliziert. Dabei wurde hier mit einer Esta-Behr-Anlage mit einer Glocke TOS 300/5/8, einem Abstand von 30 cm und einer Drehzahl von 30000 Umdrehungen pro Minute bei einer relativen Luftfeuchte von 40 - 70 % gearbeitet.

15

20

25

30

35

Nach dem Abkühlen wurden die Tafeln dann zusätzlich mit einem lösungsmittelhaltigen weißen Einbrenndecklack auf Basis eines Alkydharzes mit gesättigten und ungesättigten Fettsäuren (Säurezahl 12, OH-Zahl 110) in Kombination mit einem mittelmolekularen, teilweise mit n-Butanol veretherten Melaminharz (Verhältnis 2 : 1), pigmentiert mit einem nachbehandelten Titandioxid vom Rutiltyp (PVK 21 %) und mit Lösungsmittel und Additiven, die üblicherweise für die Verarbeitung eines Lackes für die Automobilserienlackierung eingesetzt werden, überspritzt

1

und 30 min bei 130°C eingetrocknet (Trockenfilmdicke 40 µm).

5

Die Überzüge zeichnen sich durch guten Verlauf, gute Abdeckung der Struktur der Grundierung und gute Zwischenhaftung aus.

10 Weitere Daten und Prüfergebnisse sind in Tabelle 2 zu finden.

Tabelle 2:

Lack	1	2	3	4	5	6
15 Schichtdicke Füller (µm)	35	35	35	35	35	35
Gitterschnitt nach DIN 53151 (Gt B)	0-1	0-1	0-1	0	1	0-1
VDA Steinschlag *						
1000 g/2 bar	2	3	3	3	1	2
Multischlagsprüfung mit Moränensplitt **	1	2	2	1	1	2
20 Einzelschlagsprüfung nach DIN 55995 bei -23°C [mm ² /Rostgrad]	3/RO	2/RO	4/RO	2/RO	4/RO	3/RO

25 * Der Steinschlagtest wurde mit einem VDA-Steinschlagprüfgerät (Modell 508) durchgeführt (innerhalb von 20 s einmaliger Beschuß mit 1000 g Stahlschrot; Druck 2 bar). Die Bewertungsskala reicht von 1 (sehr gut) bis 10 (sehr schlecht).

30 ** Die Prüfung wurde mit dem Mercedes Benz Multischlaggerät durchgeführt. Beschuß mit 300 g Moränensplitt, Körnung 5-8 mm, Luftdruck 0,5 bar, Rohrdurchmesser 20 mm, Beschußabstand 200 mm, Beschußdauer 10 Sekunden. Die Bewertungsskala reicht von 0 (sehr gut) bis 5 (sehr schlecht).

35

1

Lack 7 wurde wie die Lacke 1 bis 6 eingestellt, appli-
5 ziert und eingebrannt. Als Substrat wurde eine Aluminium-
tafel (AL 99) eingesetzt. Anschließend wurde mit einem
handelsüblichen weißen Polyesterpulverlack, der mit Ti-
tandioxid pigmentiert war, überlackiert und 20 min bei
180°C eingebrannt (Schichtdicke 100 µm). Die Tafel wurde
10 einem 500 Stunden Schwitzwasser- und Temperaturwechsel-
test unterzogen (84 Zyklen à 6 h im Klimaschrank wie
folgt: 1 h heizen von 23 auf 40°C, 1 h 40°C, 4 h absenken
auf 23°C. Relative Luftfeuchte immer 100 %). Nach dieser
Belastung war keine Blasenbildung zu beobachten und die
15 Gitterschnittprüfung ergab den Kennwert Gt 0 (DIN 53151
Gt B).

20

25

30

35

1

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Lackierung von Fahrzeugkarosserien,
beidem

(1) ein Elektrotauchlack appliziert und eingebrannt wird

10

(2) gegebenenfalls ein Steinschlagzwischengrund appliziert und separat oder zusammen mit der in Stufe (3) aufgetragenen Füllerschicht eingebrannt wird

15

(3) ein Füller appliziert und eingebrannt wird und

(4) eine ein- oder mehrschichtige Decklackierung appliziert und eingebrannt wird,

20

dadurch gekennzeichnet, daß als Steinschlagzwischengrund und/oder Füller ein wäßriger Einbrennlack eingesetzt wird, der als Bindemittel eine Kombination aus

25

(A) 40 bis 70 Gew.-% eines wasserverdünnbaren Polyurethanharzes

(B) 15 bis 40 Gew.-% eines wasserverdünnbaren Polyesterharzes und

30

(C) 8 bis 35 Gew.-% eines Aminoplastharzes

35

enthält, wobei die Gewichtsprozentangaben auf (A) + (B) + (C) = 100 Gew.-% bezogen sind, die Komponente (A) eine Säurezahl von 10 bis 60 und ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 4000 bis 25.000 aufweist und herstellbar ist, indem

- 1
- (a) in Polyester- und/oder Polyetherpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000 oder in Gemisch aus solchen Polyester- und/oder Polyetherpolyolen
- 5
- (b) ein Polyisocyanat, oder ein Gemisch aus Polyisocyanaten
- 10
- (c) eine Verbindung, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül aufweist, oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen und gegebenenfalls
- 15
- (d) eine Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthaltende organische Verbindung mit einem Molekulargewicht von 40 bis 400, oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen
- 20 miteinander umgesetzt werden und das entstandene Reaktionsprodukt wenigstens teilweise neutralisiert wird und die Komponente (B) ein wasserverdünnbares Polyesterharz ist, das eine Säurezahl von 20 bis 100, vorzugsweise 25 bis 45, eine Hydroxylzahl von 40 bis 150, vorzugsweise 50 bis 80 aufweist und herstellbar ist, indem
- 25
- (i) eine organische Verbindung mit mindestens drei funktionellen Gruppen, wobei mindestens eine der funktionellen Gruppen eine Carboxylgruppe sein muß und die übrigen funktionellen Gruppen Hydroxyl- und/oder Amino- und/oder Carboxyl- und/oder Säureanhydridgruppen sein können, wobei für eine Säureanhydridgruppe zwei funktionelle Gruppen gezählt werden, oder Gemische aus solchen organischen Verbindungen
- 30
- 35
- (ii) in cyclische Dicarbonsäure oder ein Gemisch aus cyclischen Dicarbonsäuren

1

(iii) gegeben, falls eine aliphatische Dicarbonsäure
oder ein Gemisch aus aliphatischen Dicarbonsäuren

5

10

(iv) ein Polyol, bei dem mindestens ein α -C-Atom ein sekundäres oder tertiäres C-Atom oder ein Glied in einem kohlenstoffhaltigen Ringsystem ist, oder ein Gemisch aus solchen Polyolen und

(v) gegebenenfalls ein von (iv) verschiedenes Polyol, oder ein Gemisch aus solchen Polyolen,

15

20

miteinander umgesetzt werden, wobei die Carbonsäurekomponente ((i) + (ii) + (iii)) und die Polyolkomponente ((iv) + (v)) in einem molaren Verhältnis von 4 : 3 bis 8 : 7 eingesetzt werden, das molare Verhältnis zwischen (i) + (ii) und (iii) 50 : 50 bis 100 : 0, vorzugsweise 75 : 25 beträgt und das molare Verhältnis zwischen (iv) und (v) 40 : 60 bis 100 : 0, vorzugsweise 60 : 40 bis 100 : 0 beträgt und das entstandene Reaktionsprodukt wenigstens teilweise neutralisiert wird.

25

2. Wäßrige Lacke, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bindemittel eine Kombination aus

30

(A) 40 bis 70 Gew.-% eines wasserverdünnbaren Polyurethanharzes

(B) 15 bis 40 Gew.-% eines wasserverdünnbaren Polyesterharzes und

35

(C) 8 bis 35 G w.-% eines Aminoplastharzes

1

enthalten, wobei die Gewichtsprozentangaben auf (A) + (B) + (C) = 100 Gew.-% bezogen sind, die Komponente (A) eine Säurezahl von 10 bis 60 und ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 4000 bis 25000 aufweist und herstellbar ist, indem

5

10

(a) ein Polyester- und/oder Polyetherpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000 oder ein Gemisch aus solchen Polyester- und/oder Polyetherpolyolen

15

(b) ein Polyisocyanat oder einem Gemisch aus Polyisocyanaten

20

(c) eine Verbindung, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül aufweist, oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen und gegebenenfalls

25

(d) eine Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthaltende organische Verbindung mit einem Molekulargewicht von 40 bis 400, oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen

30

miteinander umgesetzt werden und das entstandene Reaktionsprodukt wenigstens teilweise neutralisiert wird und die Komponente (B) ein wasserverdünnbares Polyesterharz ist, das eine Säurezahl von 20 bis 100, vorzugsweise 25 bis 45, eine Hydroxylzahl von 40 bis 150, vorzugsweise 50 bis 80 aufweist und herstellbar ist, indem

35

(i) eine organische Verbindung mit mindestens drei funktionellen Gruppen, wobei mindestens eine der funktionellen Gruppen eine Carboxylgruppe sein muß und die übrigen funktionellen Gruppen Hydroxyl- und/oder Amino- und/oder Carboxyl- und/oder Säureanhydrid-

1

gruppen sein können, wobei für eine Säureanhydridgruppe zwei funktionelle Gruppen gezählt werden oder Gemische aus solchen organischen Verbindungen

5

(ii) eine cyclische Dicarbonsäure, oder ein Gemisch aus cyclischen Dicarbonsäuren

10

(iii) gegebenenfalls eine aliphatische Dicarbonsäure oder ein Gemisch aus aliphatischen Dicarbonsäuren

15

(iv) ein Polyol, bei dem mindestens ein α -C-Atom ein sekundäres oder tertiäres C-Atom oder ein Glied in einem kohlenstoffhaltigen Ringsystem ist, oder ein Gemisch aus solchen Polyolen und

20

(v) gegebenenfalls ein von (iv) verschiedenes Polyol oder ein Gemisch aus solchen Polyolen

25

miteinander umgesetzt werden, wobei die Carbonsäurekomponente ((i) + (ii) + (iii)) und die Polyolkomponente ((iv) + (v)) in einem molaren Verhältnis von 4 : 3 bis 8 : 7 eingesetzt werden, das molare Verhältnis zwischen (i) + (ii) und (iii) 50 : 50 bis 100 : 0, vorzugsweise 75 : 25 beträgt und das molare Verhältnis zwischen (iv) und (v) 40 : 60 bis 100 : 0, vorzugsweise 60 : 40 bis 100 : 0 beträgt und das entstandene Reaktionsprodukt wenigstens teilweise neutralisiert wird.

30

3. Verfahren oder Lacke nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß (A) zu 50 bis 65 Gew.-%, (B) zu 20 bis 35 Gew.-% und (C) zu 10 bis 25 Gew.-% vorliegt.

35

- 1
4. Verfahren oder Lacke nach einem der Ansprüche 1 bis
3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A)
5 eine Säurezahl von 20 bis 35 und ein zahlenmittleres
Molekulargewicht von 8000 bis 15000 aufweist.
5. Verfahren oder Lacke nach einem der Ansprüche 1 bis
4, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (i)
10 Trimellithsäure, Trimellithsäureanhydrid, Pyromel-
lithsäure oder Pyromellithsäureanhydrid eingesetzt
wird.
6. Verfahren oder Lacke nach einem der Ansprüche 1 bis
15 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (ii)
Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetra-
hydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure oder deren
Anhydride eingesetzt werden.
- 20 7. Verfahren oder Lacke nach einem der Ansprüche 1 bis
6, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (iii)
Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure oder deren
Anhydride eingesetzt werden.
- 25 8. Verfahren oder Lacke nach einem der Ansprüche 1 bis
6, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (iv)
Neopentylglykol, 2-Ethyl-2-Butylpropandiol-1,3 oder
Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester eingesetzt
wird.

30

35

I. CLASSIFICATION SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl ⁵ : B05D 16, C09D 175/04																							
II. FIELDS SEARCHED <div style="text-align: center; margin-top: 5px;">Minimum Documentation Searched ⁷</div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 30%; padding: 5px;">Classification System</th> <th style="padding: 5px;">Classification Symbols</th> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Int.Cl⁵</td> <td style="padding: 5px;">B05D; C09D</td> </tr> </table> <div style="text-align: center; margin-top: 5px;">Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸</div>			Classification System	Classification Symbols	Int.Cl ⁵	B05D; C09D																	
Classification System	Classification Symbols																						
Int.Cl ⁵	B05D; C09D																						
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%; padding: 5px;">Category [*]</th> <th style="width: 70%; padding: 5px;">Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²</th> <th style="width: 20%; padding: 5px;">Relevant to Claim No. ¹³</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">EP, A2, 0089497 (BASF FARBEN + FASERN AKTIENGESELLSCHAFT) 28 September 1983, see claims 1-5, 9-14 ---</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-8</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">EP, A2, 0278394 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 17 August 1988, see claims 1,10 ---</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-8</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">EP, A2, 0299148 (BASF CORPORATION) 18 January 1989, see claim 5 ---</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-8</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">EP, A2, 0330139 (HERBERTS GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG) 30 August 1989, see claim 1 ---</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-8</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">EP, A2, 0339433 (BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT) 2 November 1989, see claims 1,5 ---</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-8</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">WO, A1, 9001041 (BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT) 8 February 1990, see claims 1,2,10 --- ./. ---</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-8</td> </tr> </table> <div style="margin-top: 10px;"> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>[*] Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div> </div>			Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³	X	EP, A2, 0089497 (BASF FARBEN + FASERN AKTIENGESELLSCHAFT) 28 September 1983, see claims 1-5, 9-14 ---	1-8	X	EP, A2, 0278394 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 17 August 1988, see claims 1,10 ---	1-8	X	EP, A2, 0299148 (BASF CORPORATION) 18 January 1989, see claim 5 ---	1-8	X	EP, A2, 0330139 (HERBERTS GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG) 30 August 1989, see claim 1 ---	1-8	X	EP, A2, 0339433 (BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT) 2 November 1989, see claims 1,5 ---	1-8	X	WO, A1, 9001041 (BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT) 8 February 1990, see claims 1,2,10 --- ./. ---	1-8
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³																					
X	EP, A2, 0089497 (BASF FARBEN + FASERN AKTIENGESELLSCHAFT) 28 September 1983, see claims 1-5, 9-14 ---	1-8																					
X	EP, A2, 0278394 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 17 August 1988, see claims 1,10 ---	1-8																					
X	EP, A2, 0299148 (BASF CORPORATION) 18 January 1989, see claim 5 ---	1-8																					
X	EP, A2, 0330139 (HERBERTS GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG) 30 August 1989, see claim 1 ---	1-8																					
X	EP, A2, 0339433 (BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT) 2 November 1989, see claims 1,5 ---	1-8																					
X	WO, A1, 9001041 (BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT) 8 February 1990, see claims 1,2,10 --- ./. ---	1-8																					
IV. CERTIFICATION <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Date of the Actual Completion of the International Search 22 April 1991 (22.04.91) </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Date of Mailing of this International Search Report 13 May 1991 (13.05.91) </td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;"> International Searching Authority European Patent Office </td> <td style="padding: 5px;"> Signature of Authorized Officer </td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search 22 April 1991 (22.04.91)	Date of Mailing of this International Search Report 13 May 1991 (13.05.91)	International Searching Authority European Patent Office	Signature of Authorized Officer																	
Date of the Actual Completion of the International Search 22 April 1991 (22.04.91)	Date of Mailing of this International Search Report 13 May 1991 (13.05.91)																						
International Searching Authority European Patent Office	Signature of Authorized Officer																						

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)

Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
X	<p>DE, A1, 3828157 (HOECHST AG) 22 February 1990, see page 4, line 41 - line 49, claims 1-4</p> <hr/>	1-8

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the mentioned international search report.
 The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 23/03/91
 The European Patent office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A2- 0089497	28/09/83	AU-B- 558198	22/01/87
		AU-D- 1170383	22/09/83
		CA-A- 1224586	21/07/87
		DE-A- 3210051	29/09/83
		JP-A- 58168664	05/10/83
		US-A- 4489135	18/12/84
		US-A- 4558090	10/12/85
EP-A2- 0278394	17/08/88	DE-A- 3704350	25/08/88
		JP-A- 63202673	22/08/88
		US-A- 4977207	11/12/90
EP-A2- 0299148	18/01/89	AU-D- 1460088	20/10/88
		JP-A- 1045477	17/02/89
		US-A- 4791168	13/12/88
		ZA-A- 8802682	04/10/88
EP-A2- 0330139	30/08/89	AU-D- 3023689	24/08/89
		DE-C- 3805629	18/05/89
		JP-A- 2004870	09/01/90
		US-A- 4968536	06/11/90
EP-A2- 0339433	02/11/89	DE-A- 3813866	02/11/89
		EP-A- 0413704	27/02/91
		WO-A- 89/10387	02/11/89
WO-A1- 9001041	08/02/90	AU-D- 4041989	19/02/90
		DE-A- 3825278	01/02/90
		EP-A- 0355433	28/02/90
		EP-A- 0397806	22/11/90
DE-A1- 3828157	22/02/90	EP-A- 0355682	28/02/90
		JP-A- 2103276	16/04/90

For more details about this annex : see Official Journal of the European patent Office, No. 12/82

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben.) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Cl. ⁵ B 05 D 7/16, C 09 D 175/04		
II. RECHERCHIERTE SACH GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem Int.Cl. ⁵	Klassifikationssymbole B 05 D; C 09 D	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	EP, A2, 0089497 (BASF FARBEN + FASERN AKTIENGESELLSCHAFT) 28 September 1983, siehe Ansprüche 1-5,9-14 --	1-8
X	EP, A2, 0278394 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 17 August 1988, siehe Ansprüche 1,10 --	1-8
X	EP, A2, 0299148 (BASF CORPORATION) 18 Januar 1989, siehe Anspruch 5 --	1-8
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 22. April 1991	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 13. 05. 91	
Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten miss T. MORTENSEN	

X	EF, A2, 0330139 (HERBERTS GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG) 30 August 1989, siehe Anspruch 1	1-8
	--	
X	EP, A2, 0339433 (BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT) 2 November 1989, siehe Ansprüche 1,5	1-8
	--	
X	WO, A1, 9001041 (BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT) 8 Februar 1990, siehe Ansprüche 1,2,10	1-8
	--	
X	DE, A1, 3828157 (HOECHST AG) 22 Februar 1990, siehe Seite 4, Zeile 41 - Zeile 49, Ansprüche 1-4	1-8
	--	

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RESEARCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.PCT/EP 91/00110**

SA

43696

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 23/03/91
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A2- 0089497	28/09/83	AU-B- 558198	22/01/87
		AU-D- 1170383	22/09/83
		CA-A- 1224586	21/07/87
		DE-A- 3210051	29/09/83
		JP-A- 58168664	05/10/83
		US-A- 4489135	18/12/84
		US-A- 4558090	10/12/85
EP-A2- 0278394	17/08/88	DE-A- 3704350	25/08/88
		JP-A- 63202673	22/08/88
		US-A- 4977207	11/12/90
EP-A2- 0299148	18/01/89	AU-D- 1460088	20/10/88
		JP-A- 1045477	17/02/89
		US-A- 4791168	13/12/88
		ZA-A- 8802682	04/10/88
EP-A2- 0330139	30/08/89	AU-D- 3023689	24/08/89
		DE-C- 3805629	18/05/89
		JP-A- 2004870	09/01/90
		US-A- 4968536	06/11/90
EP-A2- 0339433	02/11/89	DE-A- 3813866	02/11/89
		EP-A- 0413704	27/02/91
		WO-A- 89/10387	02/11/89
WO-A1- 9001041	08/02/90	AU-D- 4041989	19/02/90
		DE-A- 3825278	01/02/90
		EP-A- 0355433	28/02/90
		EP-A- 0397806	22/11/90
DE-A1- 3828157	22/02/90	EP-A- 0355682	28/02/90
		JP-A- 2103276	16/04/90

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82